

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Využití fotokatalyticky aktivních materiálů ve
stavebních hmotách**

**Utilization of the photocatalysts in the building
materials**

Jméno autora: Bc. Kristýna Mitřegová

Rok odevzdání: 2021

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu diplomové práce, panu doc. Ing. Vlastimilu Matějkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a vstřícnost při vypracování závěrečné práce. Mé poděkování patří též panu Ing. Kryštofu Foniokovi za ochotu a pomoc při získávání údajů pro experimentální část práce. Za rady a připomínky v průběhu řešení práce bych chtěla rovněž poděkovat konzultantovi panu Mgr. Lud'ku Gryžbonovi z firmy SMOLO a.s.

Tato diplomová práce vznikla s podporou projektu spolufinancovaného Evropským fondem pro regionální rozvoj v rámci Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání pod záštitou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, reg. číslo projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426.

Abstrakt

Předložena diplomová práce je zaměřena na využití fotokatalyticky aktivního materiálu ve stavebních hmotách. Teoretická část se zabývá polovodivými materiály, jejich dělením a energií zakázaného pásu. Dále popisuje vybrané fotokatalyticky aktivní látky a věnuje se principu heterogenních fotokatalytických reakcí. Následně se zaměřuje na popis stavebních hmot na bázi Portlandského cementu a latentně hydraulických látek. Závěr teoretické části se zabývá rešerší o současném stavu v oblasti využití fotokatalyzátorů jako příměsí stavebních materiálů a popisem vybraných experimentálních technik studia materiálů. Experimentální část uvádí přípravu a charakterizaci fotokatalyticky aktivního grafitického nitridu uhlíku ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Dále se zabývá přípravou vzorků stavebních hmot na bázi cementu s obsahem fotokatalyzátoru, charakterizací základních vlastností připravených stavebních materiálů a popisem vlivu přítomnosti $\text{g-C}_3\text{N}_4$ na hydratační děje stavebního pojiva. Závěrem praktické části je stanovení fotodegradační účinnosti povrchů připravených vzorků stavebních materiálů odbouráváním vybraného organického barviva.

Klíčová slova: polovodič, fotokatalýza, fotokatalyticky aktivní materiál, grafitický nitrid uhlíku, stavební materiály, fotodegradace barviva

Abstract

This diploma thesis is focused on the use of photocatalytic active material in the building materials. The theoretical part describes the semiconducting materials, their category and energy of the band gap. This thesis also describes selected photocatalytic semiconductors and deals with fundamental heterogeneous photocatalytic reactions. Following part, is focused on the description of building materials based on Portland cement and latent hydraulic materials. At the end of the theoretical part the current state in the use of the photocatalysts as direct building materials is summarized. The experimental part describes the preparation and characterization of the photocatalytically active graphitic carbon nitride $\text{g-C}_3\text{N}_4$. It also deals with the preparation of samples of cement-based building materials with photocatalysts, characterization of the basic properties of the prepared building materials and description of the influence of the presence of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ on the cement's hydration processes. The conclusion of the practical part determinates the photodegradation efficiency of the surfaces of prepared samples of building materials by degradation of selected organic dye.

Key words: semiconductor, photocatalysis, photocatalytic active material, graphitic carbon nitride, building materials, photodegradation of dye

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část.....	8
2.1. Polovodivé látky.....	8
2.2. Dělení polovodičů	9
2.3. Energie zakázaného pásu.....	12
2.4. Fotokatalyzátory	15
2.4.1. Oxid titaničitý.....	15
2.4.2. Grafitický nitrid uhlíku	17
2.5. Fotokatalýza	20
2.5.1. Heterogenní fotokatalytická reakce.....	20
2.5.2. Princip fotokatalytického jevu	20
2.6. Stavební hmoty na bázi portlandského cementu a latentně hydraulických látek	23
2.6.2. Výroba křemičitanových cementů	23
2.6.3. Portlandský cement	24
2.6.4. Bílý cement	25
2.6.5. Hydratace cementu.....	25
2.6.6. Cementy pro obecné použití.....	26
2.6.7. Latentně hydraulické materiály	26
2.7. Fotokatalyzátory jako příměsi stavebních materiálů.....	29
2.8. Popis zvolených analytických metod	31
2.8.1. Elektronová mikroskopie	31
2.8.2. Rentgenová fluorescenční spektroskopie	32
2.8.3. RTG difrakční analýza	33
2.8.4. Fyzisorpce dusíku.....	34
2.8.5. UV-VIS spektroskopie	36
2.8.6. Difúzní reflektanční spektroskopie	37

3. Experimentální část.....	38
3.1. Použité chemikálie	38
3.2. Použité přístroje.....	38
3.2.1. Parametry přístrojů určených k charakterizaci vzorků.....	38
3.3. Příprava fotokatalyticky aktivního grafitického nitridu uhlíku g-C ₃ N ₄	40
3.3.1. BULK.....	40
3.3.2. TEX3	40
3.3.3. TEX1	41
3.4. Charakterizace fotokatalyticky aktivních látek pomocí vybraných analytických metod	43
3.4.1. Stanovení energie zakázaného pásu	43
3.4.2. Stanovení specifického povrchu.....	45
3.4.3. Studium RTG difrakčních záznamů vzorků BULK, TEX1, TEX3 a stanovení velikosti jejich krystalitů	46
3.4.4. Studium morfologie částic připravených vzorků	48
3.4.5. Hodnocení fotokatalytické aktivity	49
3.5. Příprava vzorků stavebních materiálů s obsahem strusky a g-C ₃ N ₄	51
3.5.1. Metoda 1.....	51
3.5.2. Metoda 2.....	53
3.6. Charakterizace stavebních materiálů vybranými analytickými metodami.....	56
3.6.1. Chemické složení stavebních hmot.....	56
3.6.2. Morfologie částic stavebních materiálů	56
3.6.3. Fázové složení stavebních pojiv.....	57
3.7. Vliv obsahu fotokatalyticky aktivní látky g-C ₃ N ₄ (TEX3) na hydratační proces bílého cementu.	61
3.8. Analýza povrchu vzorku 2B TEX3 10% S	63
3.9. Stanovení fotodegradační účinnosti povrchu stavebních materiálů odbouráváním organického barviva rhodaminu B.....	64

3.8.1. Průběh experimentu.....	65
3.8.2. Výsledky měření	66
4. Závěr.....	69
5. Seznam použité literatury.....	71
6. Seznam obrázků	77
7. Seznam tabulek.....	79
8. Seznam zkratk	80
9. Přílohy	82
Příloha č. 1 Úbytek barviva – Fotodegradační účinnost.....	82

1. Úvod

V důsledku antropogenní činnosti je zaznamenán obrovský tok environmentálních kontaminantů do životního prostředí. Příliš vysoké koncentrace nežádoucích polutantů, snižujících kvalitu ovzduší, jsou hlavní příčinou klimatických změn. Znečištění atmosféry představuje pro současnou i budoucí populaci životní riziko, jelikož vdechované částice způsobují rozvoj některých závažných onemocnění.

Vzhledem k těmto skutečnostem, je čím dál více kladen důraz na ochranu a sanaci životního prostředí. Za souběžného navrhování dlouhodobých strategií pro zlepšení kvality ovzduší a naplňování zpřísnujících se právních předpisů, se setkáváme s realizací řady výzkumných projektů, zabývajících se novými způsoby odstraňování nežádoucích polutantů z okolní atmosféry.

Mezi účinné metody eliminace škodlivin, z vodného i plynného prostředí, patří fotokatalýza. Heterogenní fotokatalytické reakce se řadí do skupiny pokročilých oxidačních procesů, se schopností přímé degradace organických polutantů za vzniku neškodných anorganických sloučenin.

Na téma využití fotodegradačních procesů v oblastech čištění ovzduší a vod, bylo publikováno mnoho vědeckých článků. Zájem o výzkum heterogenní fotokatalýzy ve stavebních hmotách byl zaznamenán v posledních 20 letech. Vytvoření fotokatalyticky aktivního povrchu na stěnách budov, představuje perspektivní způsob čištění okolní atmosféry. Zakomponováním fotokatalyzátorů do stavebních hmot, lze zlepšit základní vlastnosti konstrukčních materiálů a obohatit je i o jiné užitečné funkce včetně antimikrobiálních a samočisticích vlastností, čímž jsou zachovány estetické aspekty těchto materiálů.

Dosud nejpoužívanější fotokatalyticky aktivní příměsí hydraulických pojiv, je oxid titaničitý (TiO_2). Nevýhodou tohoto fotokatalytického polovodiče, je poměrně široký zakázaný pás, z čehož vyplývá, že aktivaci fotokatalytických mechanismů nelze docílit působením viditelného záření, ale pouze absorpcí fotonů UV záření. Ekologicky a ekonomicky výhodnější, je nahrazení oxidu titaničitého jiným druhem fotokatalyzátoru s úzkým zakázaným pásmem, jako je například grafitický nitrid uhlíku ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).

Z důvodu výše uvedených faktů byly stanoveny cíle mé diplomové práce, jež by měly představovat hodnocení možnosti využití fotoaktivního $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve vybraných stavebních hmotách.

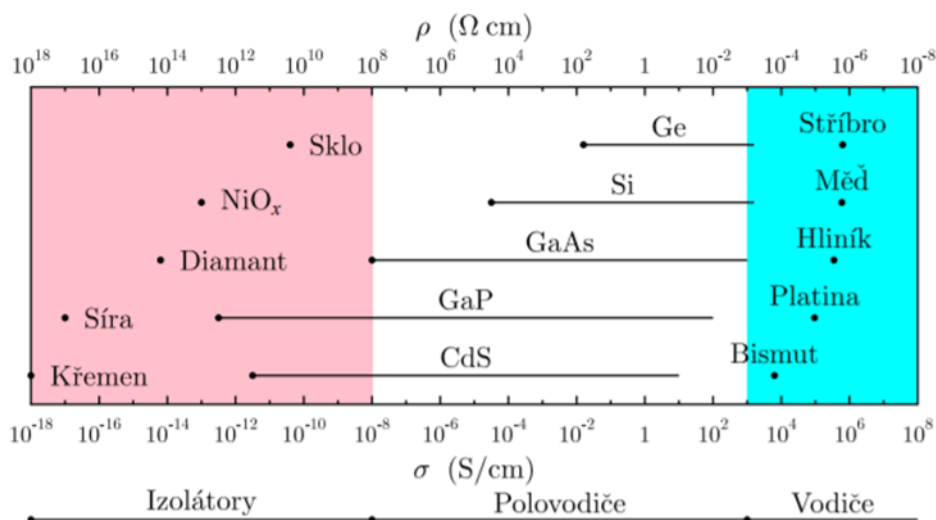
2. Teoretická část

2.1. Polovodivé látky

Polovodič je vodivá látka, jejíž elektrické vlastnosti závisí nejen na vnějších podmínkách jako je teplota, osvětlení, elektrická energie, ale i na obsahu příměsí jiného prvku [1], [2].

Mezi polovodivé látky patří prvky jako je křemík (Si), telur (Te), germanium (Ge), selen (Se), uhlík (C) a některé chemické sloučeniny např. arsenid galia (GaAs), sulfid kademnatý (CdS), sulfid zinečnatý (ZnS), oxid titaničitý (TiO₂), grafitický nitrid uhlíku (g-C₃N₄) aj.

Měrný elektrický odpor polovodivých materiálů leží při obvyklých teplotách v intervalu $10^{-3} \Omega \cdot m$ až $10^8 \Omega \cdot m$. Je tedy daleko větší než u kovových prvků, jejichž rezistivita se nejčastěji pohybuje v rozmezí $10^{-8} \Omega \cdot m$ až $10^{-6} \Omega \cdot m$, a značně menší než u nevodičů (měrný elektrický odpor větší než $10^8 \Omega \cdot m$) [2]. Na Obrázku 1 je schematicky uvedeno dělení vybraných materiálů podle jejich měrného odporu, jehož hodnota, jak již bylo řečeno, jej řadí do kategorie z pohledu jeho vodivosti.

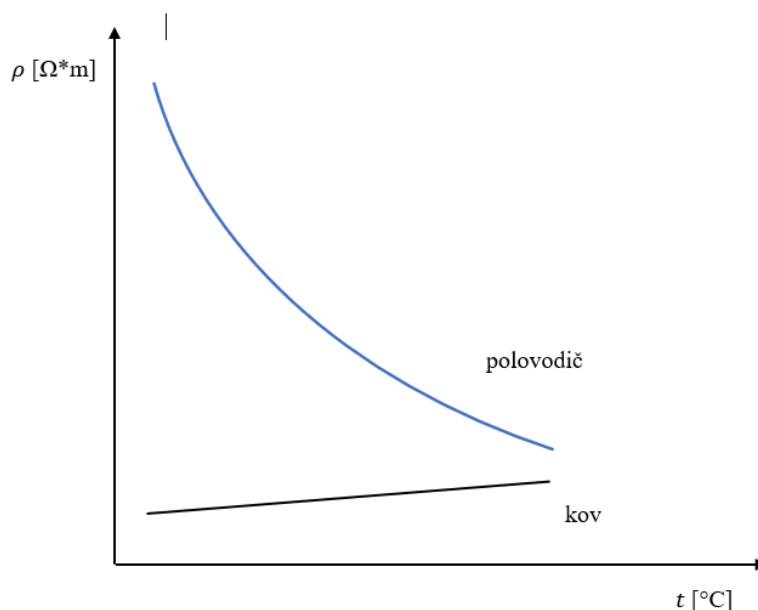


Obrázek 1. Srovnání rezistivit polovodičů, vodičů a izolátorů při pokojové teplotě [10]

S mohutným rozvojem elektroniky je spojena hromadná výroba stále složitějších polovodičových součástek a s tím související výzkum v oblasti vhodných polovodivých materiálů mnohdy na bázi nanočástic, jejichž uplatnění je využito v mnoha vědních disciplínách a aplikacích jakými je například nukleární medicína [3], monitorování životního prostředí [4],

laserové LED diody [5], detektory magnetického pole [6] a v neposlední řadě heterogenní fotokatalytické reakce [7-9].

S rostoucí teplotou rezistivita polovodičů klesá a při nízkých teplotách se tyto materiály chovají jako izolanty, schématické porovnání závislosti elektrické vodivosti vodičů a polovodičů je uvedena na Obrázku 2. Podstatné je to, že elektrická vodivost polovodičů závisí na teplotě, dopadajícím záření nebo příměsi jiného prvku mnohem více než vlastnosti kovů.



Obrázek 2. Závislost měrného elektrického odporu polovodiče a kovu na teplotě [Autor]

2.2. Dělení polovodičů

Na základě elektrické vodivosti lze polovodiče dělit na vlastní (intrinsické) a příměsové (extrinsické) – viz Tabulka 1.

Tabulka 1. Dělení polovodičů [Autor]

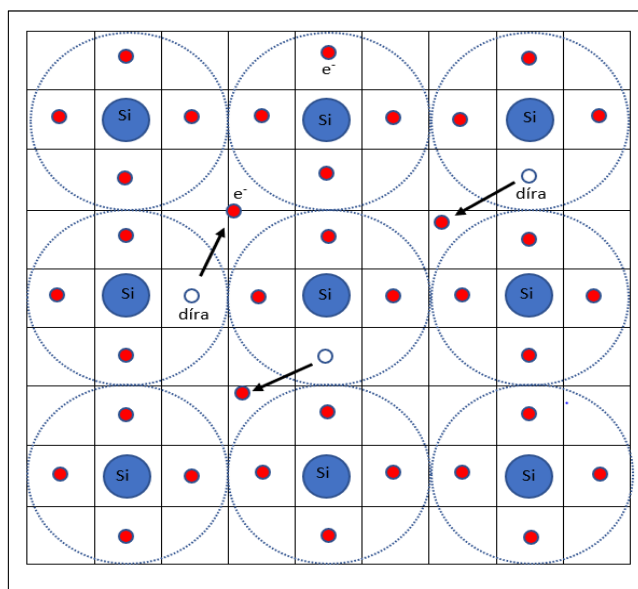
Polovodič		
Vlastní (intrinsický) hustota elektronů = hustota děr	Nevlastní (extrinsický, příměsový)	
	Typu N hustota elektronů > hustota děr	Typu P hustota děr > hustota elektronů

Vlastní polovodič

Vlastní polovodiče jsou čisté krystalické látky (nejčastěji čistý monokrystalický křemík), jejichž struktura neobsahuje žádné příměsi, schematicky je vnitřní stavba polovodiče Si uvedena na Obrázku 3. Nositeli volného elektrického náboje jsou zde elektrony a díry, které vznikly současně (ve dvojicích, v párech). Zvýšením teploty, nebo vlivem osvětlení dochází k uvolnění valenčních elektronů z kovalentních vazeb sousedních atomů daného prvku a vzniku děr, míst s vlastnostmi kladné částice [2].

Chaotickým pohybem volných elektronů a děr, uskutečněným přeskoky elektronů ze sousedních úplných vazeb na vzniklá prázdná místa (díry – absence záporné částice), je v monokrystalu udržována dynamická rovnováha mezi tzv. generací (vznikem páry elektron – díra) a rekombinací (zánikem dvojice).

S rostoucí teplotou je zaznamenán nárůst počtu generací párů elektron – díra, a tím zvýšení vodivosti polovodiče. Vlastní vodivost lze kromě tepelného pohybu krystalové mřížky (využívá termistor) vyvolat rovněž vnitřním fotoelektrickým jevem, způsobeným dopadem záření na povrch polovodivého materiálu (využívá fotorezistor).



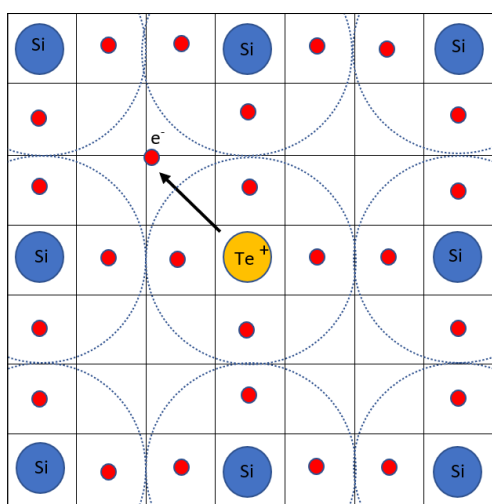
Obrázek 3. Schéma krystalové mřížky vlastního polovodiče [Autor]

Nevlastní polovodič

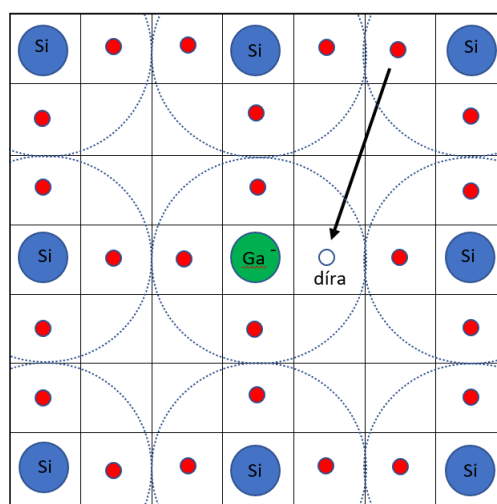
Nevlastní polovodiče vznikají zabudováním atomů jiného prvku do krystalové mřížky vlastního polovodiče. Obsahují ve své krystalové mřížce příměs cizích atomů, disponujících nadbytkem anebo nedostatkem valenčních elektronů oproti čistému polovodiči. I nepatrné množství příměsi může značně ovlivnit elektrické vlastnosti polovodiče a zvětšit jeho vodivost až tisíckrát [2].

Polovodiče typu N jsou polovodivé látky s elektronovou vodivostí, kdy majoritním nosičem náboje jsou elektrony. Tyto polovodiče obsahují ve své mřížce příměsi kladných nepohyblivých iontů tzv. donory (dárce). Vnitřní struktura tohoto typu polovodiče je uvedena na Obrázku 4. Je-li vlastním polovodičem křemík (oxidační číslo čtyři), získá elektronovou vodivost, jakmile atomy zabudované do jeho krystalové mřížky budou obsahovat 5 valenčních elektronů (např. prvky P, Te, As).

Polovodiče typu P vykazují děrovou vodivost. Majoritním nositelem proudu jsou díry, které se chovají jako částice s pozitivním nábojem. Vzniklé díry mohou být snadno obsazeny přeskokem elektronů sousedních atomů vlastního polovodiče. Polovodivé materiály typu P obsahují ve své struktuře příměsi záporných nepohyblivých iontů tzv. akceptory (příjemci). Vnitřní struktura tohoto typu polovodiče je uvedena na Obrázku 5. Děrová vodivost bude probíhat v krystalu křemíku s příměsí atomů prvků s oxidačním číslem tři (např. B, Al, Ga).



Obrázek 4. Polovodič typu N [Autor]



Obrázek 5. Polovodič typu P [Autor]

2.3. Energie zakázaného pásu

Vynesením potenciální energie elektronů krystalické látky na svislou osu grafu lze získat tzv. pásový model krystalu. Tento model znázorňuje rozložení jednotlivých energií elektronů, kde vodorovné čáry představují charakteristické energetické hladiny atomů.

Energetické hladiny, rozložené těsně u sebe, lze rozdělit do tzv. pásů. Šířka pásu, podmíněná mezijadernou vzdáleností, závisí na míře ovlivnění energetické hladiny sousedními atomy [10], [11].

Dovolené energetické pásy uvádějí interval energií, jenž může elektron v pevné látce nabývat. Patří zde pás valenční (nejvyšší energetický dovolený pás obsazený valenčními elektrony) a vodivostní (nejnižší dovolený pás, tvořen energiemi uvolněných elektronů). Mezera mezi sousedními dovolenými pásy tvoří oblast zakázaných energií, jenž žádný elektron v dané látce nemůže nabýt [12].

Mezi důležité charakteristiky pevných látek patří tzv. Fermiho hladina (E_f), energie nejvyšší hladiny zaplněná elektrony při $T = 0$ K. U polovodivých a nevodivých látek se tato pomyslná energetická hladina nachází v oblasti zakázaného pásu, u vodičů leží ve valenčním pásu.

Základním parametrem, udávajícím schopnost krystalických látek vést elektrický proud, je šířka zakázaného pásu. Ta představuje energetickou bariéru, kterou je nezbytné překonat dodáním určitého množství energie, aby došlo k přechodu elektronu ze základního do vyššího energetického stavu.

Čím je zakázaný pás užší, tím je látka vodivější. Naopak čím je zakázaný pás širší, tím větší energii je zapotřebí dodat elektronům pro jejich excitaci a přechod z valenčního do vodivostního pásu.

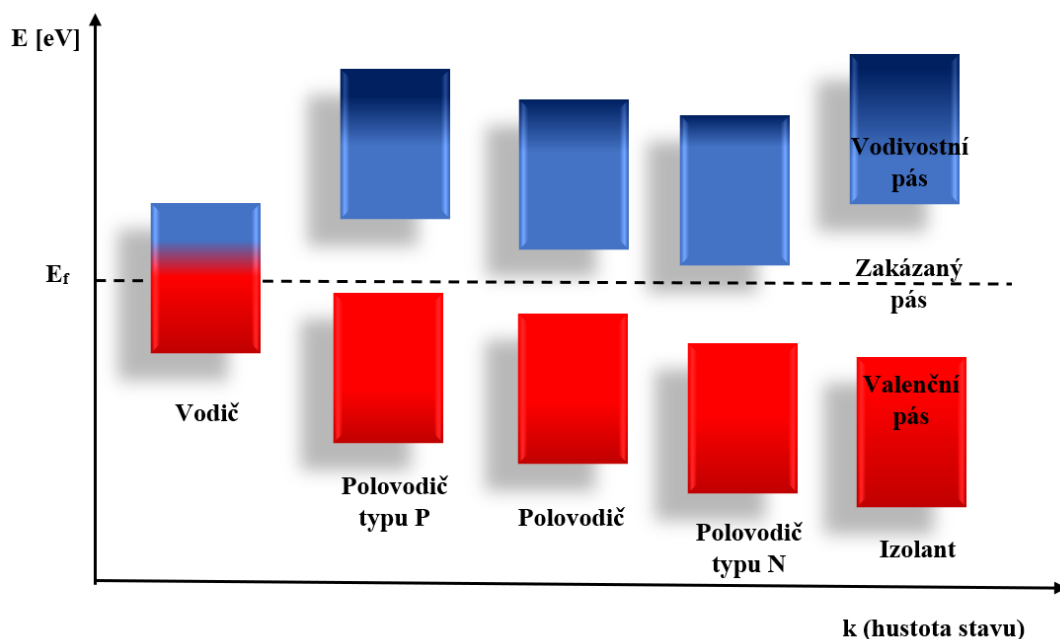
Rozdílem energetických hladin vodivostního (E_c) a valenčního pásu (E_v), lze vyjádřit hodnotu energie zakázaného pásu (šířku zakázaného pásu) udávanou v elektronvoltech (rovnice 1).

$$E_g = E_c - E_v \text{ [eV]} \quad (1)$$

U kovových látek obvykle dochází k překryvu vodivostních a valenčních pásů, a tím k absenci zakázaných energetických oblastí [13]. Pásový model pevných látek je schematicky uveden na Obrázku 6.

Izolanty, jsou látky jejichž šířka zakázaného pásu E_g překračuje hodnoty 5 eV. Jejich elektrony nemohou být dostatečně aktivovány pro přechod do vyšších energetických hladin.

U polovodičových látek se šířka E_g pohybuje v rozmezí 0 - 4 eV (Si=1,14 eV, GaAs=1,43 eV, Ge = 0,67 eV). Dodáním dostatečně velké energie např. formou tepla nebo absorpcí fotonů, lze tuto energetickou bariéru překonat.

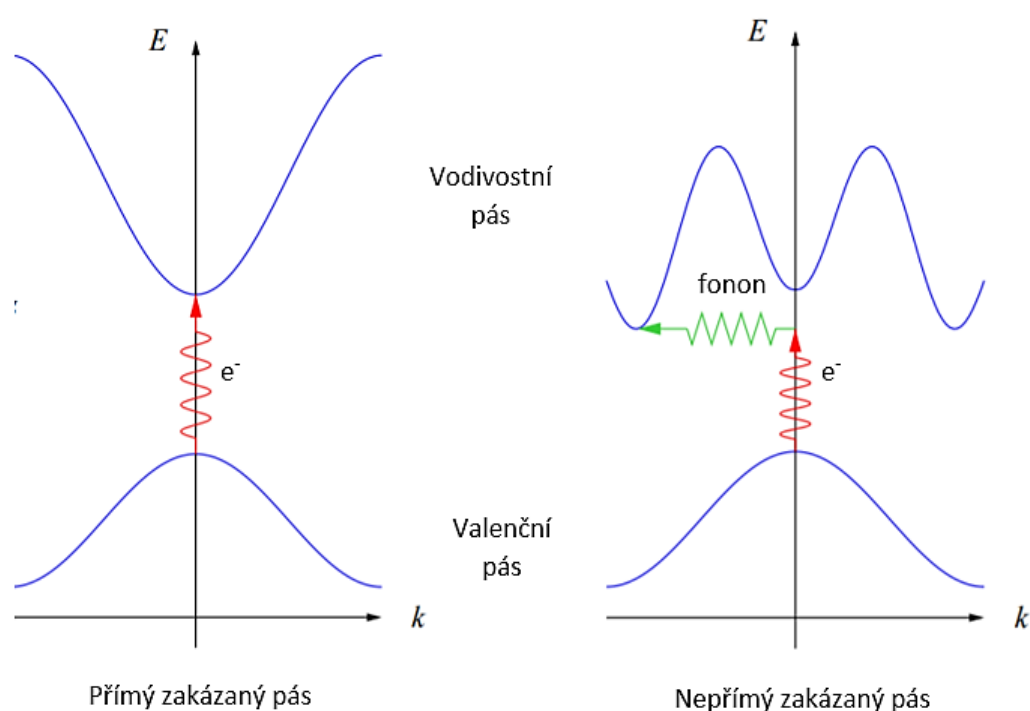


Obrázek 6. Pásový model pevných látek [Autor]

Přímý a nepřímý zakázaný pás

Na základě polohy minima vodivostního pásu v k -prostoru (hustota stavu) dělíme polovodiče na přímé (GeAs) a nepřímé (Si, Ge, g-C₃N₄). Přechod elektronu z valenčního do vodivostního pásu může být uskutečněn např. absorpcí fotonu [10], [11].

Valenční elektrony přímých polovodičů mají stejný moment hybnosti jako vodivostní, a přechod elektronů v k -prostoru je realizován vertikálně. V nepřímém zakázaném pásu elektrony nemají totožný moment hybnosti a na přechodu, jenž není svislý, se podílejí další kvazičástice tzv. fonony. Schématické znázornění pásových diagramů pro polovodiče s přímým a nepřímým zakázaným pásem je uvedeno na Obrázku 7.



Obrázek 7. Schéma pásového diagramu s přímým a nepřímým zakázaným pásem
(Převzato a upraveno z [10])

2.4. Fotokatalyzátory

Fotokatalyzátor (fotokatalytický polovodič) je látka, jenž přispívá k rychlejšímu dosažení rovnováhy příslušné fotochemické reakce, přičemž rovnováhu jinak neovlivňuje. Při reakci nedochází k jeho spotřebě (neobjevuje se v sumárním zápisu reakce). Výsledné přeměny jsou docíleny jiným, energeticky méně náročným mechanismem než u nekatalyzovaných reakcí.

Mezi běžně používané fotokatalyzátory, látky urychlující chemickou reakci absorpcí fotonů, patří TiO_2 , SrO_2 , WO_3 , CdS , ZnS a ZnO . Nejznámějším polovodičem pro fotoindukované redoxní reakce, je díky nízké ceně, vysoké stabilitě a šetrnosti k životnímu prostředí oxid titaničitý. V současné době je zaznamenán stále větší zájem o studium syntetických polymerních polovodičů jako je grafitický nitrid uhlíku ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), a to díky jeho široké škále perspektivních environmentálních aplikací.

2.4.1. Oxid titaničitý

Nejvýznamnější sloučeninou titanu (devátého nejběžnějšího kovu zemské kůry) je oxid titaničitý (TiO_2), jenž se v přírodě vyskytuje ve třech krystalických modifikacích jako je anatas (tetragonální struktura), rutil (tetragonální struktura) a brookit (ortorombická struktura) [14]. Tvary krystalů těchto modifikací TiO_2 jsou uvedeny na Obrázku 8.

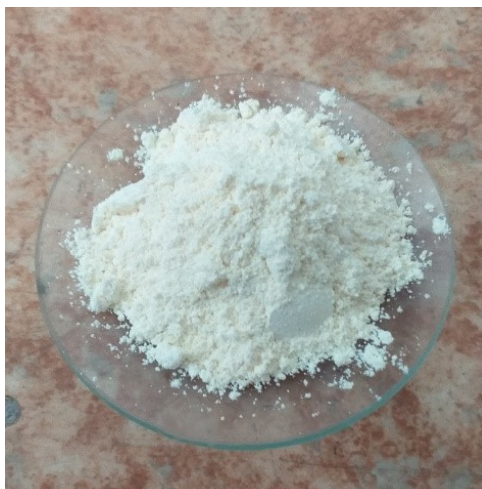


Obrázek 8. Krystalické modifikace oxidu titaničitého: z leva anatas, rutil a brookit [14]

Prášková forma tohoto oxidu, známá také pod názvem titanová běloba, se aplikuje ve výrobě materiálů, disponujících vysokým jasnem a opacitou. Tento bílý pigment se používá při výrobě barev, nátěrů (zajišťuje dlouhou životnost a neprůhlednost), lepidel, papíru (bělejší

a jasnější produkt). Jako plnivo nachází uplatnění ve sklářském, keramickém i plastikářském průmyslu (minimalizuje křehnutí a praskání materiálu) [15].

Oxid titaničitý představuje chemicky stabilní a zdravotně nezávadnou látku, využívanou v potravinářském průmyslu k bělení mléka. Jako potravinářské barvivo E171 se přidává do různých druhů omáček, sýrů, žvýkaček, bonbonů apod. Titanová běloba (Obrázek 9), jakožto nekomedogenní látka se schopností absorbovat ultrafialové záření, je nedílnou součástí opalovacích přípravků a dekorativní kosmetiky. Coby bílý pigment se TiO_2 často přidává do zubních past.



Obrázek 9. Titanová běloba [Autor]

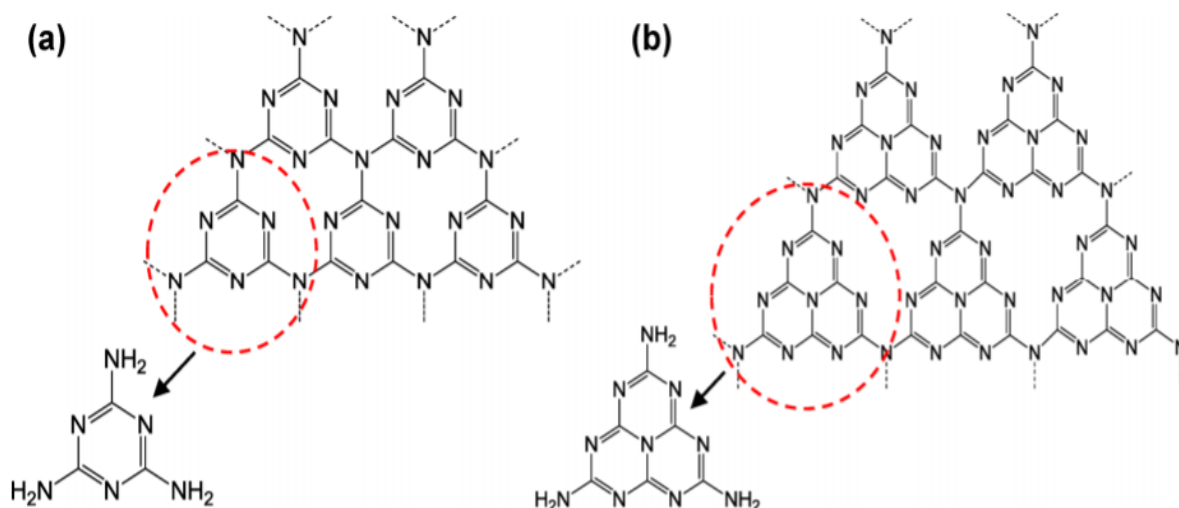
Nanostrukturní formy TiO_2 mohou plnit funkci polovodičových fotokatalyzátorů, které prostřednictvím fotooxidace odstraňují škodlivé látky (VOC, PAH, NO_x) z životního prostředí [16], [17].

Nátěrové hmoty s aditivem nanočástic TiO_2 vynikají svými biocidními vlastnostmi, jenž omezují vznik a růst mikrobiálních organismů (plísňe, viry, bakterie) na stěnách budov [18].

Z krystalických modifikací oxidu titaničitého je pro fotodegradační procesy nejvhodnější anatas s šířkou zakázaného pásu E_g okolo 3,23 eV, čemuž odpovídá UV záření s vlnovou délkou cca 384 nm. Energie zakázaného pásu rutilu se pohybuje kolem 3,02 eV (UV ~ 411 nm) a brookitu 3,15 eV (UV ~ 394 nm). Excitované elektrony těchto dvou krystalů vykazují oproti anatasovým menší redukční schopnosti. Z šířky zakázaného pásu oxidu titaničitého vyplývá, že aktivaci fotokatalytických mechanismů nelze docílit působením viditelného světla, ale pouze absorpcí fotonů UV záření [14].

2.4.2. Grafitický nitrid uhlíku

Grafitický nitrid uhlíku ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) je polovodiivá polymerní látka, neobsahující žádné kovy či polokovy, jejíž strukturu tvoří s-triazinové (Obrázek 10a) nebo s-heptazinové (Obrázek 10b) jednotky spojené sekundárními anebo terciárními aminoskupinami [19].



Obrázek 10. Triazonová (a) a heptazinová (b) struktura $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [20]

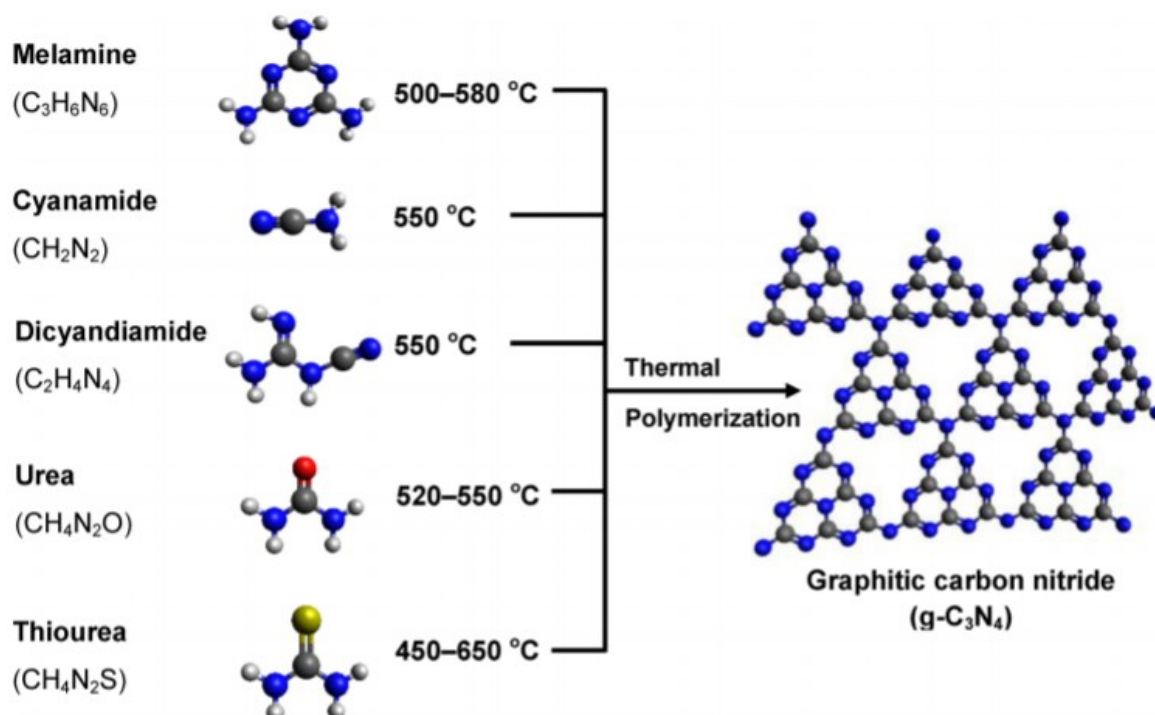
Tento polymer vyniká svými nevšedními atributy, mezi které patří tepelná stabilita (až do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), chemická odolnost, netěkavost, biokompatibilita a jedinečné optické a elektrické vlastnosti.

V poslední době byla realizována řada výzkumných projektů zabývajících se aplikací tohoto nitridu v oblasti léčby rakoviny [21], výroby elektrochemických senzorů [22] a především heterogenních fotokatalytických reakcích pro sanaci a ochranu životního prostředí [23], [24].

Bezkovový fotokatalyzátor $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se řadí mezi polovodiče typu N. Z důvodu poměrně úzkého zakázaného pásu ($E_g \sim 2,7 - 2,8\text{ eV}$) je schopen excitace elektronů absorpcí viditelného záření s vlnovou délkou cca $450 - 460\text{ nm}$ [20].

Předností tohoto materiálu je bez pochyby jeho levná a poměrně jednoduchá příprava ze snadno dostupných prekurzorů bohatých na dusík jako jsou melamin, kyanamid, dikyandiamid, močovina, thiomočovina a thiokyanát amonný. Syntéza $g\text{-C}_3\text{N}_4$ z různých prekurzorů je

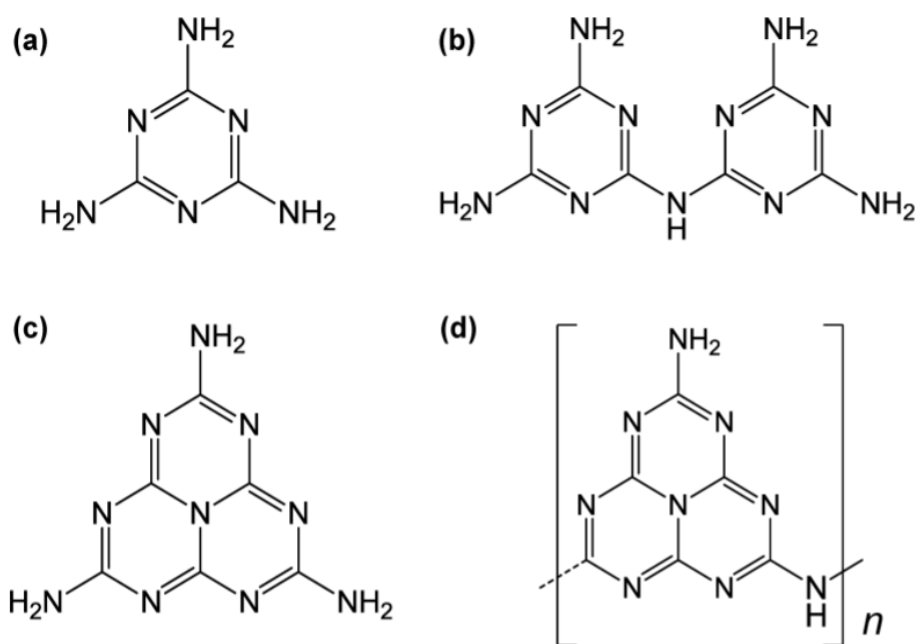
schematicky uvedena na Obrázku 11. Výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti závisí nejen na druhu výchozí látky, ale rovněž i na teplotě a době jejího působení na daný materiál [20].



Obrázek 11. Schéma syntézy grafitického nitridu uhlíku tepelnou polykondenzací různých druhů prekurzorů [20]

Grafitický nitrid uhlíku se nejčastěji syntetizuje tepelnou polykondenzací melaminu při teplotách pohybujících se kolem 550 °C s dobou expozice 2 až 4 hodiny [25], [26]. Při procesu tepelné polymerace melaminu dochází ke vzniku světle-žlutých meziproduktů, nerozpustných ve většině rozpouštědel (jako je např. voda, ethanol, toluen a diethyeter). Mezi tyto deriváty, jenž v roce 1834 popsal a pojmenoval německý vědec Liebig, patří melem, dimelem a melon, strukturní vzorce těchto derivátů společně se strukturním vzorcem melaminu jsou uvedeny na Obrázku 12.

V roce 2009 Wang a kol. [27] zjistili, že působením melonu, jakožto katalyzátoru při procesu štěpení vody, lze vyrobit vodík účinkem fotokatalýzy aktivované energií viditelného záření. Tento objev odstartoval obrovský zájem vědců o studium uměle konjugovaných polymerních polovodičů a jejich uplatnění v pokročilých oxidačních procesech.



Obrázek 12. Struktura (a) melaminu, (b) melamu, (c) dimelemu, a (d) melonu [20]

Mezi hlavní nedostatky fotokatalytické účinnosti $\text{g-C}_3\text{N}_4$, patří především nízký specifický povrch a rychlá rekombinace fotoindukovaných elektronů a děr. Zvýšení specifického povrchu lze docílit exfoliací objemového $\text{g-C}_3\text{N}_4$, za vzniku nanovrstev s větším počtem katalyticky aktivních míst a lepší schopností přenosu elektronů. Zpomalení rekombinace lze dosáhnout dopováním $\text{g-C}_3\text{N}_4$ kovy a nekovy, tvorbou fotokatalyzátorů s heteropřechodem [28], [29].

2.5. Fotokatalýza

2.5.1. Heterogenní fotokatalytická reakce

Fotokatalýza představuje heterogenní katalytický jev. Výsledná kinetika fotokatalytického procesu, v němž katalyzátor tvoří v reagující soustavě oddělenou fázi, závisí na rychlostech jednotlivých dílčích dějů heterogenní reakce. Tyto děje lze rozdělit na děje látkového transportu (fyzikální povaha) a látkových přeměn (chemická povaha) [30].

Mechanismus heterogenní katalýzy lze shrnout v následujících bodech:

- Transport reaktantů konvekčními a difuzními pochody z objemové fáze k povrchu katalyzátoru – vnější difúze
- Transport výchozích látek uvnitř pórů katalyzátoru – vnitřní difúze
- Adsorpce reaktantu na povrchu daného katalyzátoru
- Vlastní povrchová reakce
- Desorpce vzniklých produktů z povrchu katalyzátoru
- Transport reakčních produktů od mezifázového rozhraní – vnitřní difúze
- Transport reakčních produktů z povrchu katalyzátoru do objemové fáze – vnější difúze

2.5.2. Princip fotokatalytického jevu

Fotokatalytický jev, označován také jako Honda-Fujishimův jev, byl poprvé objeven v roce 1967 japonskými chemiky Akirou Fujishimou a Kenichi Hondou. Ti zjistili, že působením světla na elektrodu oxidu titaničitého (rutilu) dojde k fotokatalytickému rozkladu vody [31].

Při interakci elektromagnetického záření s fotokatalytickým materiálem, dojde k excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu a vzniku děr, míst s vlastnostmi kladné částice (viz Schéma 2). Generovaný pár volný elektron - díra, migruje na povrch polovodiče, kde se účastní redoxních reakcí s adsorbovanými molekulami organických látek [32].

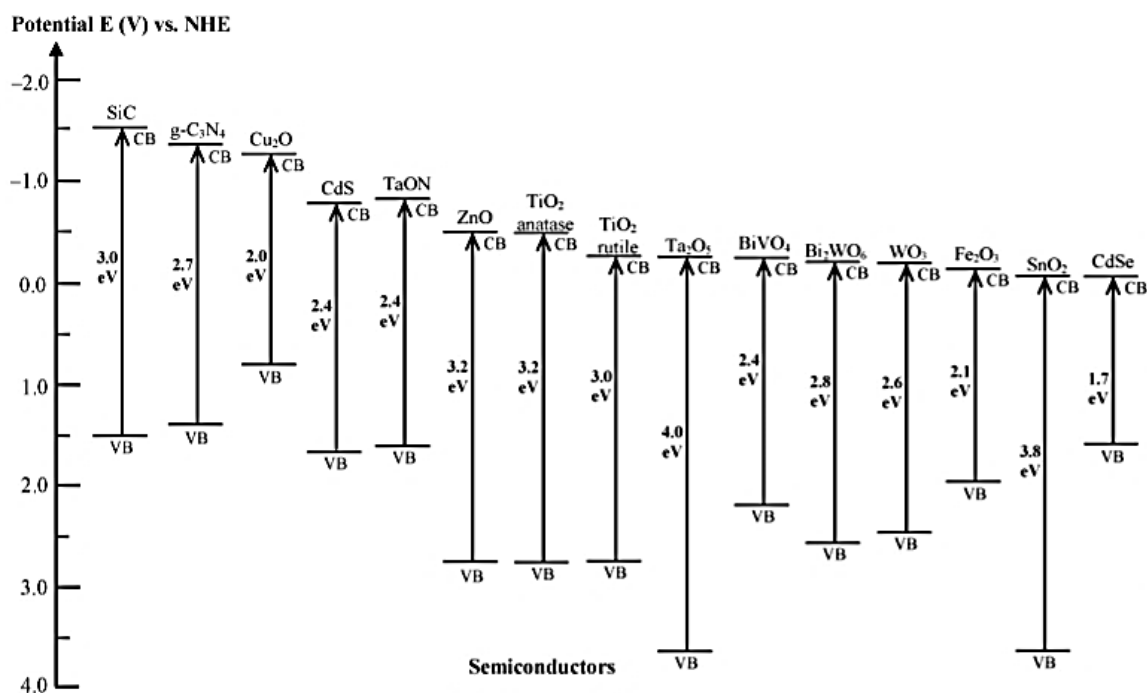


Generaci páry elektron - díra může doprovázet i jejich nežádoucí rekombinace (viz Schéma 3), uvnitř nebo na povrchu polovodiče, přičemž vzniklá energie je uvolněna formou tepla, světla.



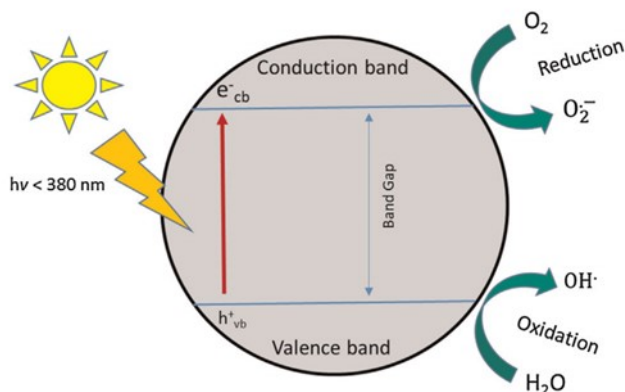
K účinným fotokatalytickým procesům dochází pouze tehdy, když jsou absorbovány fotony s energií vyšší, nežli je energie zakázaného pásu (E_g) příslušného polovodiče.

Generované páry elektron - díra jsou zodpovědné za oxidačně-redukční vlastnosti polovodiče. Redoxní potenciál těchto subatomárních částic je spolu s hodnotou E_g důležitým parametrem polovodiče. Hodnoty energií zakázaných pásů a energie valenčních a vodivostních pásů vybraných polovodičů jsou uvedeny na Obrázku 13. Efektivita redoxních pochodů daného systému je určena redoxními potenciály srovnávanými se standartní vodíkovou elektrodou.



Obrázek 13. Diagram znázorňující šířku zakázaného pásu běžných polovodičových materiálů [20]

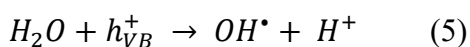
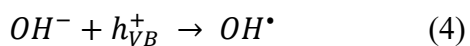
Hodnota vodivostního pásu určuje redukční efekt excitovaných elektronů, hodnota valenčního pásu popisuje oxidační účinky fotolyticky indukovaných děr. Čím je zápornější hodnota vodivostního pásu (CB), tím intenzivněji uvolněný elektron (e_{CB}^-) redukuje, na povrchu polovodiče adsorbovanou, akceptorovou molekulu. Naopak čím je kladnější hodnota valenčního pásu (VB), tím silněji fotogenerovaná díra (h_{VB}^+) oxidauje donorovou molekulu. Schématické znázornění fotokatalytického procesu je uvedeno na Obrázku 14.



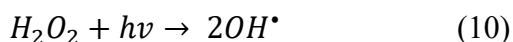
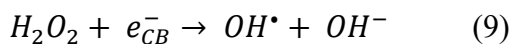
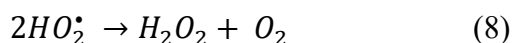
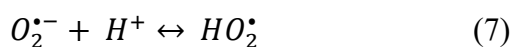
Obrázek 14. Fotokatalytický proces [33]

Následující chemické reakce popisují základní redoxní děje probíhající po fotoexcitaci na povrchu polovodičového nanomateriálu [34].

Oxidační reakce



Redukční reakce



Výsledkem obou redoxních dějů je hydroxylový radikál (OH^\bullet), jeden z nejsilnějších oxidačních činidel. Interakce tohoto činidla s organickým materiálem vyvolá sérii několika po sobě jdoucích řetězových reakcí. Koncové produkty fotodegradace organických látek představují sloučeniny jako je voda, oxid uhličitý a anorganické soli.

2.6. Stavební hmoty na bázi portlandského cementu a latentně hydraulických látek

Cement, jemně mletá anorganická látka, je v současnosti nejpoužívanějším pojivem ve stavebnictví. Jedná se o hydraulické pojivo, jenž v důsledku hydratačních procesů, tzv. hydratace vápenatých silikátů (křemičitanů) a aluminátů (hlinitanů), po smíchání s vodou tuhne a tvrdne. Hydraulickým tvrdnutím cementu lze získat stavební hmotu, zachovávající svoji pevnost a stálost jak na vzduchu, tak i ve vodě. Mezi nejčastější hydraulicky aktivní složky cementu patří oxid vápenatý (CaO) s oxidem křemičitým (SiO_2), dále oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid železitý (Fe_2O_3) [35].

Na základě chemického složení (obsahu aktivní složky) cementu, se tyto pojiva dělí na silikátové (např. Portlandský cement), aluminátové a ostatní (např. barnaté).

2.6.2. Výroba křemičitanových cementů

Výrobní proces křemičitanových cementů je možno dělit do tří etap: přípravy vstupních surovin, pálení slínku a mletí cementu [36].

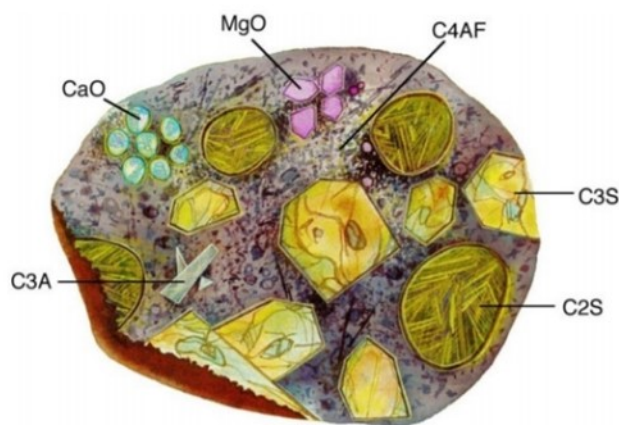
Vstupní suroviny pro výrobu cementových pojiv lze klasifikovat jako hlavní a vedlejší. Hlavními složkami silikátového cementu jsou vápence (80 % směsi), slíny, jíly, jílovce a hlíny. Vedlejší (také korekční) suroviny představují železné rudy, křemičitanové písky a bauxity. Procesem drcení, mletí, sušení, deponizací v silu a dodáním korekčních látek, je realizována homogenizace základního materiálu za vzniku stejnorodné směsi tzv. surovinové moučky.

Pálení slínku probíhá v rotační peci při teplotách pohybujících se kolem 1450 °C. Vysokoteplotními reakcemi jsou rozžhavené částice surovinové moučky spékány k sobě a postupným nabalováním tvořících se hrudek vzniká slínek o velikosti několika centimetrů. Následuje proces chlazení, jehož rychlost ovlivňuje vlastnosti výsledného produktu. Prudké chlazení slínku přispívá ke vzniku vyššího podílu amorfni fáze, naopak pomalým chlazením vzniká fáze $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, nedisponující hydraulickými vlastnostmi. Kvalitní pojivo lze získat pomalým (do cca 1250 °C) a poté rychlým chlazením horkého slínku.

Poslední etapu výroby cementu představuje mletí slínku společně s 3 až 5 % sádrovce (zpomalovač tuhnutí, retardér) v cementových mlýnech s ocelovými mlecími tělesy. Vzniklý jemný prášek (velikost zrn od 1 do 250 μm) je nakonec uskladněn v cementových silech, kde čerpením vzduchu dochází k zvyšování jeho objemové stálosti.

2.6.3. Portlandský cement

Nejvýznamnějším zástupcem silikátových cementů je Portlandský cement (PC), který je v dnešní době nejvíce používaným cementem při výrobě betonu a malty. Název Portlandský proto, že vyrobený z něj beton se vzhledem podobal stavebnímu kameni (vápenci), jenž se těžil v Dorsetu na ostrově Isle of Portland (Velká Británie). Patent na výrobu tohoto pojiva získal v roce 1824 britský vynálezce a továrník Joseph Aspdin. Hlavními slínkovými minerály PC je alit (trikalciumsilikát – zkrácený vzorec C_3S), belit (dikalciumsilikát – C_2S), trikalciumaluminát (C_3A) a celit (tetrakalciumaluminátferit – C_4AF) [37]. Přehled běžných fází obsažených ve slínku je graficky znázorněn na Obrázku 15, v Tabulce 2 je pak uveden i jejich přibližný obsah.



Obrázek 15. Ilustrace řezu zrna PC [36]

Tabulka 2. Hlavní slínkové minerály Portlandského cementu a jejich podíl ve slínku [37]

Název	Chemický vzorec	Podíl ve slínku
Alit	$3CaO.SiO_2$	45–60 %
Belit	$2CaO.SiO_2$	15–30 %
Amorfní fáze	$3CaO.Al_2O_3$	5–12 %
Celit	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	10–20 %

2.6.4. Bílý cement

Bílý cement vzniká mletím Portlandského slínku, jenž získáme pálením (teploty 1600 °C) vybraných surovin (čistý vápenec, kaolín), neobsahujících barvicí oxidy (MnO , Fe_2O_3). Tento cement má obdobné fyzikální a chemické vlastnosti jako šedý Portlandský cement. Liší se především estetickými aspekty, uplatněnými ve výrobě bílého pohledového betonu pro stavbu nevšedních architektonických děl.

2.6.5. Hydratace cementu

Hydratace cementu je komplexní fyzikálně-chemický exotermní děj, během kterého dochází k reakci slínkových minerálů s vodou za vzniku málo rozpustných sloučenin.

Jednotlivé složky slínku reagují s různou rychlostí. Jako první je nasycen vodou trikalciumaluminát, dále tetrakalciumaluminátferit spolu s trikalciumsilikátem a nakonec dikalciumsilikát. Celkový hydratační proces lze rozvrhnout do tří fází [36], [37].

V první fázi hydratačního procesu vzniká přesycený roztok hydroxidu vápenatého s obsahem Ca^{2+} a SO_4^{2-} iontů, díky kterým vznikají krystaly ettringitu a portlanditu. Tyto krystaly tvoří na povrchu amorfni fáze hutný, jemně krystalický obal, zpomalující difuzi částic vody k nehydratovaným minerálům.

V druhé fázi se formují, hydratací C_2S a C_3S , gelovité krystalky vodnatých křemičitanů vápenatých (CSH). Dlouhé vlákna CSH (cca 100 nm) vytvářejí prostorové vazby, čímž je uskutečněno tuhnutí cementového tmelu. Zhutňováním struktury vzniká lístkovitý tvar kalciumsilikáthydrátů (CSH gelů). Kromě křemičitanů vápenatých, v této fázi hydratace, vzniká hydroxid vápenatý (portlandit), vytvářející alkalické prostředí daného staviva.

Ve třetí fázi, po zhruba 24 hodinách od začátku hydratačního procesu, dochází k ukončení tvorby krystalů ettringitu, neboť všechny složky retardéru (sádrovce) již zreagovaly, a tím je započato tvrdnutí cementu. V tomto stádiu se objevují nové hydratační produkty, vyplňující pórový prostor, trisulfát se mění na monosulfát a zkracuje se délka vláken CSH.

2.6.6. Cementy pro obecné použití

Pro výrobu stavebních hmot, je možno použít jednosložkový Portlandský cement nebo vícesložkové cementy, u nichž je část slínku substituována jiným latentně hydraulicky aktivním materiálem (pucolány, popílky, vysokopecní struska).

Na základě technické normy ČSN EN 197-1 [38], cementy pro obecné použití členíme do následujících pěti skupin:

- CEM I – Portlandský cement (jednosložkový)
- CEM II – Portlandský cement směsný (vícesložkový)
- CEM III – vysokopecní cement (vícesložkový)
- CEM IV – pucolánový cement (vícesložkový)
- CEM V – směsný cement (vícesložkový)

Norma ČSN EN 197-1 [38] definuje a specifikuje požadavky na mechanické a fyzikální vlastnosti cementů. Na základě předepsaných hodnot pevnosti v tlaku po 2, 7 a 28 dnech, objemové stálosti a minimální době počátku tuhnutí, lze cementy označit třídou 32,5, 42,5 nebo 52,5 a písmenem N (pro normálně tuhnoucí) anebo R (pro rychle tuhnoucí).

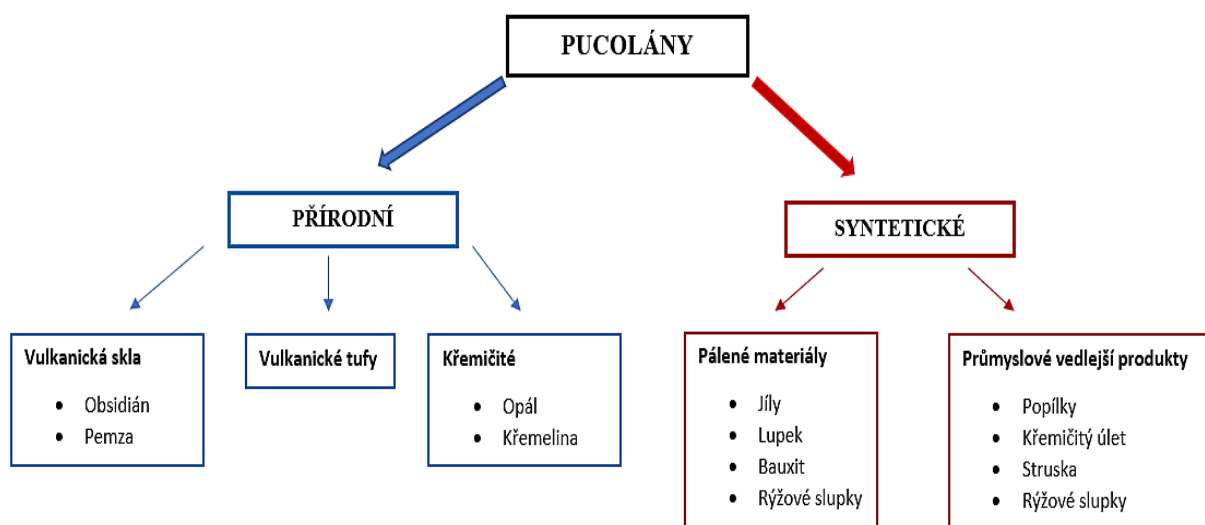
2.6.7. Latentně hydraulické materiály

Latentně hydraulická látka (LHL) představuje příměs, popřípadě i alternativu, obvyklých cementových pojiv. Její latentní (skrytou) hydraulicitu, lze aktivovat pouze působením vhodného budiče tzv. aktivátoru. Mezi účinné aktivátory patří: hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 , oxid vápenatý CaO a rozpustné sloučeniny alkalických kovů (uhličitany, hlinitany, sírany atd.).

Mezi latentně hydraulické látky se řadí pucolány, popílky, granulovaná vysokopecní struska. Skupina těchto alkalicky aktivovaných materiálů, vznikajících taktéž jako vedlejší odpadní produkty průmyslových výrob, představuje ekologicky a ekonomicky vhodnou variantu pro výrobu účinných pojivových hmot s přídatnými vlastnostmi [39].

Pucolány

Pucolány jsou křemičité nebo hlinitokřemičité látky, které v podobě velmi jemného prášku v přítomnosti hydroxidu vápenatého rozpuštěného ve vodě, tvoří kalciumsilikáthdrátovou hmotu (CSH), vykazující pojivové vlastnosti. Pucolány lze dělit na přírodní (vulkanická skla, křemičité pucolány) a průmyslové (např. lupek, křemičitý úlet, popílký, strusky aj.), schematicky je toto dělení uvedeno na Obrázku 16. Hlavními hydraulickými složkami pucolánů je amorfni oxid křemičitý SiO_2 a oxid hlinitý Al_2O_3 [40].



Obrázek 16. Dělení pucolánů na základě jejich původu (Převzato a upraveno z [40])

Popílký

Při spalování hnědého nebo černého uhlí vznikají popílký, heterogenní subtilní prášky, tvořeny malými částicemi převážně kulovitěho tvaru. Tyto částice (plné nebo duté) o velikosti 0,001 až 0,01 mm, jsou zachycovány odlučovacími systémy tepelných elektráren a tepláren. Spalovací technika, druh použitého uhlí a nečistoty obsažené v palivové vsázce, mají důležitý vliv na chemické složení vzniklých popílků.

Hlavními složkami popílků jsou oxid křemičitý (s obsahem 40 až 60 %), hlinitý (20 až 30 %), železitý a vápenatý. Majoritní hydraulicky aktivní složkou je oxid křemičitý, který stejně jako u pucolánů, reakcí s vápenným hydrátem tvoří CSH fázi [40].

Vysokopecní struska

Během procesu tavení železné rudy vzniká při výrobě surového železa vedlejší produkt, vysokopecní struska. Chemické složení tohoto hrubozrnného materiálu, závisí na složení dané vsázky (mnohdy sestává z oxidu vápenatého, hlinitého, manganatého, hořečnatého). Nejčastější struskotvornou přísadou je vápenec CaCO_3 , z něhož vlivem vysoké teploty vzniká oxid vápenatý (rovnice 11). Tento reaktivní vápenný prach následně reaguje s oxidem křemičitým za tvorby struskotvorného křemičitanu (rovnice 12) [41].



Fázové složení vysokopecní strusky je v značné míře ovlivněno metodou chlazení žhavé tekuté strusky. Prudkým chlazením, tzv. granulací, vzniká skelný materiál s latentně hydraulickými vlastnostmi. Reakcí s vodou a přítomností aktivátoru (např. CaO), získá tento jemně rozemletý granulát vlastnosti pojiva. Pomalé chlazení vede ke krystalizaci a vzniku nereaktivních silikátů (melilitu, akermanitu, merwinitu, dikalcium silikátu), čímž materiál vykazuje objemovou stabilitu a může tak plnit funkci kameniva.

2.7. Fotokatalyzátory jako příměsi stavebních materiálů

Přidáním fotokatalyticky aktivních nanočástic do stavebních hmot lze nejen zlepšit základní atributy konstrukčních materiálů, ale obohatit je i o jiné užitečné funkce včetně sanačních, antimikrobiálních a samočisticích vlastností. Celosvětový environmentální trend zakládající se především na úspoře energie a snižování koncentrace znečišťujících látek v životním prostředí, je v tomto případě efektivně docílen využitím slunečního záření pro aktivaci fotokatalytické degradace škodlivých emisí.

Fotoindukované polovodivé látky, jsou aplikovány v exteriérových (povrchy vozovek, protihlukové stěny, zdi a střechy budov) i interiérových (např. stěny s aktivním nátěrem) materiálech. Fotoaktivní složky mohou být distribuovány v celém objemu daného staviva, nebo naneseny formou fotoaktivního nátěru na jeho povrch. Obě tyto metody zabudování fotokatalyzátorů disponují klady, ale i nedostatky. Rozklad nežádoucích látek a samočisticí efekt je realizován pouze v místech dopadu světelného paprsku. Zakomponováním fotokatalyzátoru do celého objemu stavební směsi, lze zlepšit mechanické vlastnosti (korozivzdornost, pevnost) výsledného produktu, ale fotodegradační účinnost je v tomto případě snížena. Na základě této skutečnosti je výhodné aplikovat fotokatalytické složky především do svrchních částí stavebních výrobků [42], [43].

Od počátku 90. let je zaznamenán nárůst požadavků na výzkum a uplatnění heterogenní fotokatalýzy ve stavebních materiálech. S návrhy nových pracovních postupů přípravy výrobků s obsahem fotokatalyticky aktivních komponentů, byly zavedeny metody testování pro ověření efektivy fotodegradační účinnosti zkoumaného materiálu. Příkladem jsou normy ISO 22197-1: 2007 a UNI 11247:2007 [44], [45].

Díky nízké ceně a kompatibilitě s běžnými cementovými pojivy, je nejpoužívanějším fotokatalyzátorem oxid titaničitý (TiO_2). Využití TiO_2 jako fotokatalyticky aktivní příměsi hydraulických pojiv bylo patentováno japonskou společností Mitsubishi Materials a italskou firmou Italcementi SPA [42], [46].

Z důvodu estetických aspektů, především zachování bělosti cementových pojiv, bylo navrženo a postaveno několik významných staveb včetně kostela „Dio Padre Misericordioso“ (Itálie, Obrázek 17), hlavní policejní stanice v Bordeauxu (Francie) anebo budov „Cité de la Musique et des Beaux-Arts“ v Chambéry (Francie).



Obrázek 17. *Kostel „Dio Padre Misericordioso“ v Římě [47]*

Celková energie slunečního záření dopadajícího na zemský povrch, je tvořena zhruba z 5 % UV zářením a cca 50 % viditelným zářením (zbylých 45 % tvoří infračervené záření). Jak již bylo řečeno v předchozích kapitolách, z šířky zakázaného pásu oxidu titaničitého vyplývá, že aktivaci fotokatalytických mechanismů nelze docílit působením viditelného světla, ale pouze absorpcí fotonů UV záření.

Z výše uvedeného faktu je zřejmé, že pro iniciaci fotodegradačních pochodů je ekonomicky i ekologicky výhodné nahrazení TiO_2 za jiný fotokatalyzátor s úzkým zakázaným pásmem, jako je například grafitický nitrid uhlíku ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).

Dodnes bylo realizováno jen několik výzkumných projektů zabývajících se aplikací $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve stavebních hmotách. Odborná práce Fengping Peng a kol. [48] jako první popisuje fotokatalytickou aktivitu cementu s příměsí $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Ze závěru této studie vyplývá, že působením viditelného světla došlo k úspěšné degradaci organických látek (izopropylalkohol a rhodamin B), jenž byly nanесeny na povrch zkoumaného fotoaktivního vzorku.

Yu Yang a kol. [49] provedli experiment za účelem získání základních údajů o odbourávání škodlivých NO_x a samočisticích schopnostech cementových kompozitů na bázi $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Tímto výzkumem bylo zjištěno, že zvýšením obsahu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dojde k zesílení fotokatalytické účinnosti výchozího stavebního materiálu. V tomto experimentu byl rovněž zkoumán vliv toho nitridu na stupeň hydratace cementu. Přidáním nanočástic $\text{g-C}_3\text{N}_4$ došlo ke zhuštění struktury pojiva, a tedy ke zlepšení mikrotvrdosti cementových kompozitů.

2.8. Popis zvolených analytických metod

2.8.1. Elektronová mikroskopie

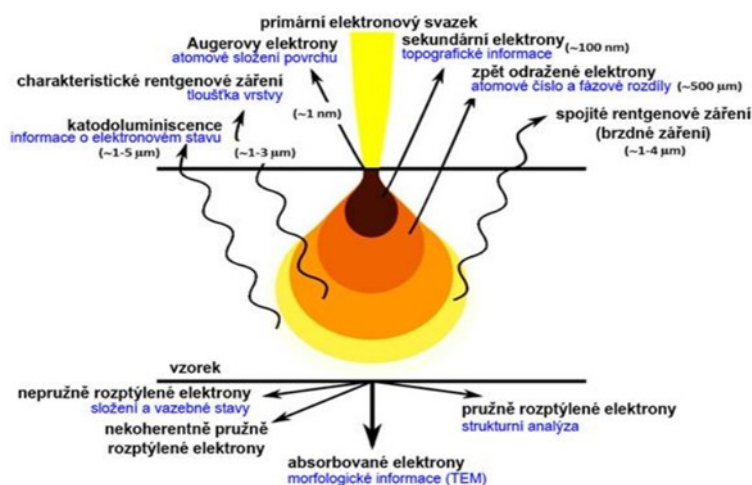
Elektronová mikroskopie je technika pozorování morfologie částic, využívající interakci povrchu zkoumaného materiálu s urychlenými elektrony. Tyto subatomární částice jsou charakterizovány unikátními atributy, mezi které patří: záporný náboj, vlnová délka cca 10^5 x kratší než u viditelného světla a nízká hmotnost v porovnání s protony a neutrony [50].

Změnou urychlovacího napětí, lze ovlivnit rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu. Urychlovací napětí je druh napětí, jenž vzniká mezi zdrojem elektronů (katoda) a anodou. Z následujícího vztahu (rovnice 13), lze vypočítat hodnotu kinetické energie elektronů (E_k), jenž je přímo úměrná urychlovacímu napětí dodaného do systému [51].

$$E_k = eU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (13)$$

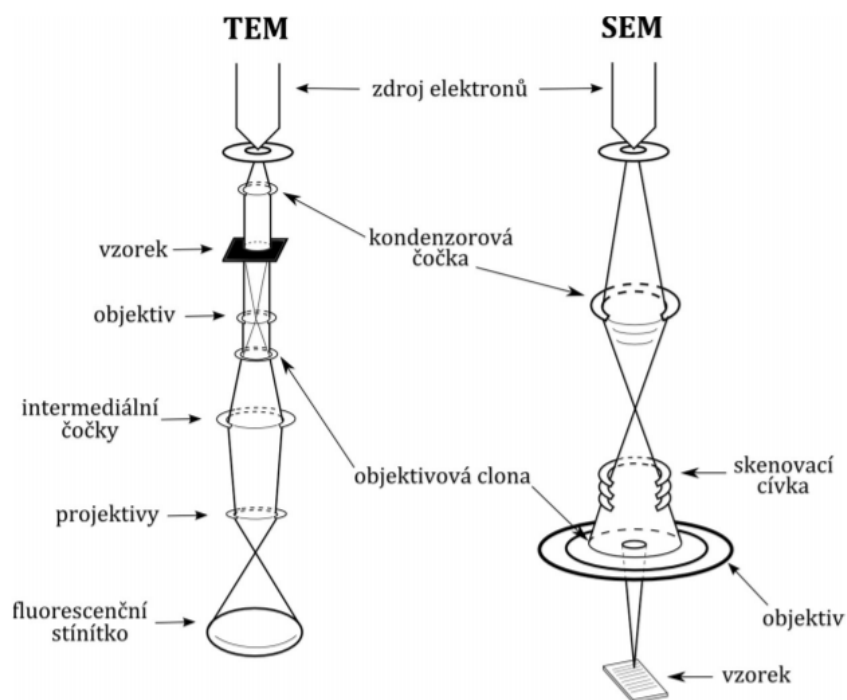
(Kde: e – náboj elektronu, U – urychlovací napětí, m – klidová hmotnost elektronu, v – rychlost elektronu)

Při vzájemném působení primárních elektronů se vzorkem dochází ke vzniku pružných a nepružných rozptylů. Výsledek těchto interakcí představuje široké spektrum signálů, obsahujících informace nejen o topografii zkoumaného materiálu, ale i o povrchovém složení či elektrických vlastnostech [52], výčet signálů vznikajících při interakci primárního svazku urychlených elektronů s povrchem vzorku je uveden na Obrázku 18.



Obrázek 18. Signál generovaný interakcí primárních elektronů se vzorkem [52]

Elektronové mikroskopy dělíme na transmisní (dále jen TEM) a skenovací (někdy též řádkovací, dále jen SEM), viz Obrázek 19. Tvorba kontrastu u TEM je založena na absorpci elektronů zkoumaným vzorkem, jehož tloušťka je přibližně 200 nm, SEM získává informace o povrchu vzorku pomocí matematické úpravy signálů, jenž byly vygenerovány na základě chaotického pohybu primárních elektronů, a to během interakce elektronového svazku s povrchem vzorku, kdy na elektrony působí dané urychlovací napětí [51].



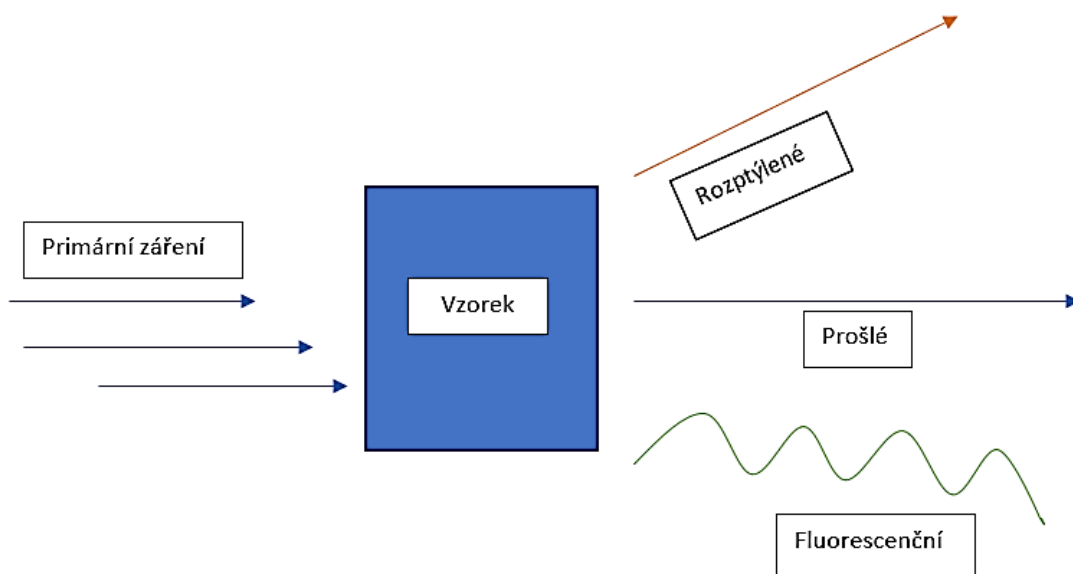
Obrázek 19. Schéma transmisního a skenovacího elektronového mikroskopu [51]

2.8.2. Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRFS) je nedestruktivní analytická metoda, založena na detekci záření emitovaného atomy prvků zkoumaného vzorku.

Dopadem primárního RTG záření na vzorek dochází k vysokoenergetické ionizaci atomů, a k vyražení elektronů na některou z vnitřních atomových slupek. Na vzniklé vakance přeskočí elektrony z vyšších energetických hladin, přičemž se uvolní energie ve formě fotonů, což se ve spektru projeví charakteristickými čarami.

Jak je znázorněno na Obrázku 20, vlivem interakce primárního RTG záření se vzorkem vzniká rozptýlené, prošlé a fluorescenční záření. Měřením fluorescenčního rentgenového záření, lze zjistit chemické složení zkoumaného vzorku [53].



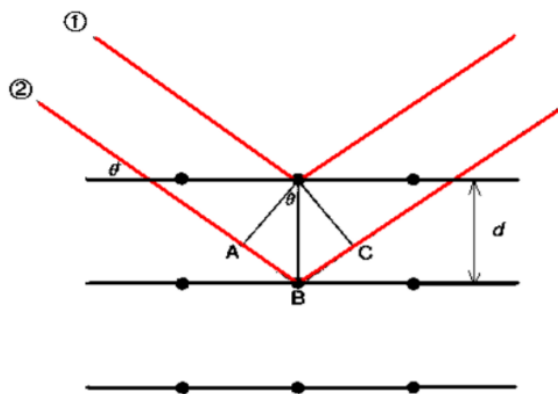
Obrázek 20. Interakce primárního RTG záření se vzorkem [Autor]

2.8.3. RTG difrakční analýza

RTG prášková difrakční analýza (XRD) představuje nedestruktivní metodu, pomocí které lze určit strukturu a fázové složení zkoumaného vzorku. Tato analytická technika využívá interakci vzorku s monochromatickým RTG zářením, výsledkem čehož je vznik difraktovaného koherentního záření (viz Obrázek 21). Při vzájemném působení RTG paprsků s atomy krystalů nedochází k absorpci energie, a tedy ke změně vlnové délky daného záření. K pozitivnímu skládání vln dochází pouze tehdy, když jsou vlny ve stejné fázi, což popisuje následující Braggova rovnice [53].

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (14)$$

(Kde: d – mezivrstevná vzdálenost, θ – difrakční úhel (theta), n – řád difrakce, λ – vlnová délka)



Obrázek 21. RTG difrakce [53]

RTG měřením získáme charakteristický obraz poloh a intenzit indexovaných difrakcí. Difrakční obraz obsahuje informace o zkoumaném vzorku v podobě vstupních dat pro následné výpočetní a identifikační zpracování. RTG difrakční metodu lze využít pro kvalitativní i kvantitativní fázovou analýzu. Kromě těchto základních údajů lze získat informace o krystalové struktuře, meziatomové vzdálenosti, chiralitě, parametrech teplotních vibrací atomů apod.

2.8.4. Fyzisorpce dusíku

Působením povrchových sil pevných látek dochází k přitahování molekul okolního plynu (adsorpce). Sledováním tohoto jevu, je možno zjistit několik důležitých charakteristik (specifická plocha povrchu, porozita, distribuce šířek pórů) zkoumaných tuhých látek.

Na základě interakční energie, dělíme adsorpci na fyzikální a chemickou. Fyzikální adsorpce (zkráceně fyzisorpce) je způsobena poměrně slabými silami, srovnatelnými s van der Waalsovými. Chemická adsorpce (chemisorpce) sestává z fyzikální adsorpce, následovanou chemickou reakcí adsorbované látky na mezifázovém rozhraní. Chemisorpce představuje na rozdíl od reverzibilní fyzisorpce nevratný děj, v důsledku kterého, vlivem chemické reakce, vzniká sloučenina s pevnými vazbami [54].

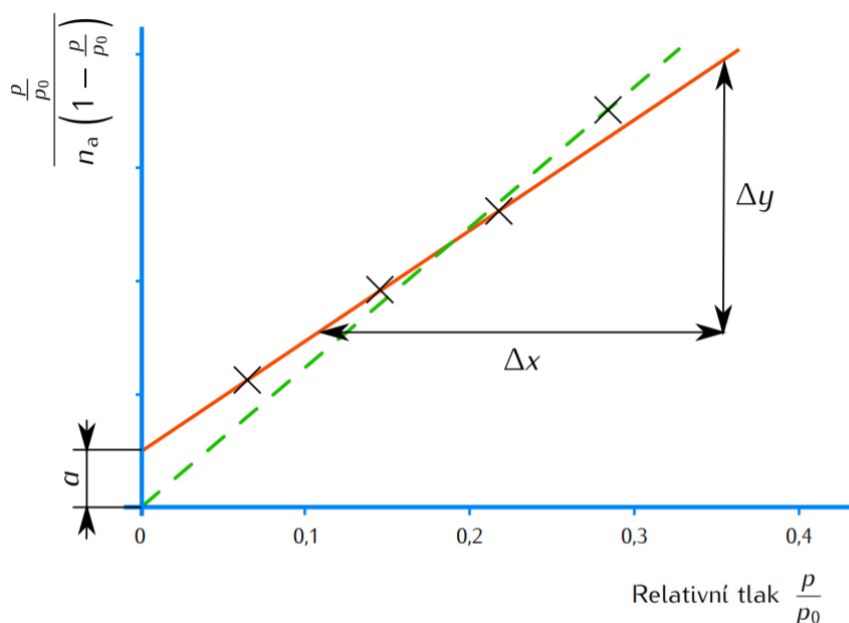
Matematickou metodou, nejčastěji BET (Brunauer, Emmet, Teller) izotermou, lze číselně určit specifickou plochu povrchu zkoumaného vzorku. BET teorie předpokládá energeticky

homogenní povrch adsorbentu, fyzisorpci plynu ve vrstvách, absenci interakce mezi adsorpčními vrstvami.

Adsorpční izoterma představuje závislost množství adsorbovaného plynu na relativním tlaku. Objem plynu v monovrstvě se dále vypočítá podle BET rovnice.

$$n_a = n_m \frac{c \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (15)$$

(Kde: n_a – objem adsorbovaného plynu, p – rovnovážný tlak, p_0 – saturační tlak, C – konstanta, n_m – kapacita monovrstvy)



Obrázek 22. Grafická metoda pro výpočet n_m a C [54]

Přiložený BET graf vyjadřuje závislost BET rovnice na relativním tlaku (Obrázek 22). Z tohoto záznamu lze následně, grafickým odvozením nebo lineární regresí, vypočítat kapacitu monovrstvy. Hodnotu specifického povrchu (S_{BET}), je možno vypočítat na základě následujícího vztahu.

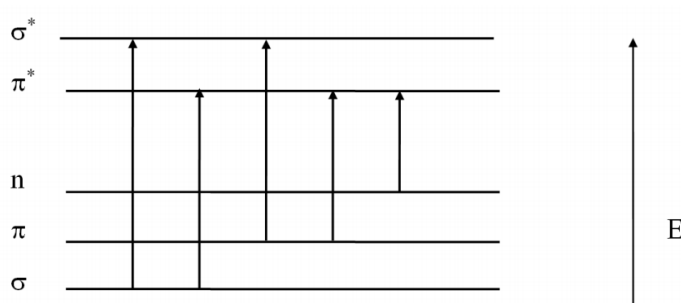
$$S_{BET} = n_m * N_A * s \quad (16)$$

(Kde: N_A – Avogadrova konstanta, s – plocha jedné molekuly adsorbátu (tabelované))

2.8.5. UV-VIS spektroskopie

Spektrometrie elektronových přechodů, založena na absorpci elektromagnetického záření UV oblasti (200 - 400 nm) a VIS oblasti (400 - 750 nm), je jednou z nejrozšířenějších instrumentálních technik [53].

Překryvem dvou atomových orbitalů, vznikem molekulové vazby, se tvoří vazebný a nevazebný molekulový orbital. Nevazebný molekulový orbital (MO) zaplňují volné elektronové páry heteroatomů N, O, S, halogenů atd. Absorpcí záření dojde v molekule k přechodům valenčních elektronů mezi vazebnými a nevazebnými molekulovými orbitály (MO), a to zásadně k přechodům $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ (Obrázek 23).



Obrázek 23. Energetické přechody [53]

Kvalitativní analýza je založena na změření absorpčního spektra zkoumané látky s následným porovnáním získaných výsledků s knihovnou absorpčních spekter čistých látek. Kvantitativní analýzou lze stanovit látky při platnosti Lambertova-Beerova zákona (rovnice 17).

$$A = \varepsilon * c * l \quad (17)$$

(Kde: A – absorbance, ε – molární absorpční koeficient, c – koncentrace analytu, l – tloušťka vrstvy absorbujícího záření)

Místo absorbance lze použít spektrální propustnost daného prostředí, tzv. transmitanci, jenž se udává v procentech (rovnice 18).

$$T = \Phi / \Phi_0 \quad (18)$$

(Kde: T – transmittance, Φ_0 a Φ – vstupující a vystupující zářivý tok)

2.8.6. Difúzní reflektanční spektroskopie

Difúzní reflektanční spektrometrie je analytická metoda založena na měření odrazivosti záření od povrchu zkoumaného materiálu. Je vhodná k určování absorpčních spekter pro příliš tenké vzorky (vysoká propustnost) nebo pro materiály, jenž vykazují příliš vysokou absorpci světla (krystaly kovů, polovodičů) [55].

Dopadem záření na práškový materiál, v závislosti na distribuci a velikosti částic, dojde ke vzniku zrcadlového a difúzního odrazu. Zrcadlový odraz je výsledkem spekulární reflexe, kdy úhel dopadu je roven úhlu odrazu světla. V důsledku odlišných chemických a fyzikálních faktorů, vzniká difúzní odraz, kdy bez ohledu na úhel dopadu záření rovinné vlny, částice práškového materiálu odráží toto záření do všech směrů.

Vztah mezi koncentrací vzorku a intenzitou difúzně reflektančního spektra vyjadřuje Kubelka-Munkův model popsáný rovnicí (19). Použitím této funkce a Taucova grafu, lze stanovit hodnoty energie zakázaného pásu.

$$f(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (19)$$

(Kde: R – difúzní reflektance v nekonečné hloubce, K – absorpční koeficient, S – rozptylový koeficient)

3. Experimentální část

3.1. Použité chemikálie

- Melamin
- Portlandský cement (značky KNAUF)
- Bílý cement (značky HET)
- Vysokopeční struska – pomalu chlazená
- Rhodamin B

3.2. Použité přístroje

- Helios Epsilon (ThermoScientific, USA)
- Miniflex600 (Rigaku, Japonsko)
- Supermini 200 (Rigaku, Japonsko)
- Aspex Explorer (ThermoFisher Scientific, USA)
- MiniScanEZ (HunterLab Inc., USA)
- Shimadzu UV-2600 (Shimadzu, Japonsko)
- Sorptomatic1990 (ThermoFinnigan, USA)
- Muflová pec LAC VP 10/17 (LAC, ČR)
- Klimatická komora ICH Memmert (Mettler GmbH + Co., Německo)

3.2.1. Parametry přístrojů určených k charakterizaci vzorků

➤ Helios Epsilon (ThermoScientific, USA)

Pro hodnocení fotokatalytické aktivity byl zvolen jednopaprskový UV-VIS spektrometr Helios Epsilon (ThermoScientific, USA) vybavený wolfram-halogenovou lampou, s měřícím rozsahem 325-1100 nm. Pro měření byly použity skleněné kyvety, s optickou dráhou 10 mm. Absorbance připravených roztoků byla naměřena při vlnové délce 554 nm.

➤ **Miniflex600 (Rigaku, Japonsko)**

Fázové složení jednotlivých vzorků bylo studováno rentgenovou difrakční analýzou, za použití přístroje Miniflex600 (Rigaku, Japonsko). Jedná se o RTG difraktometr s uspořádáním Theta/2Theta. Miniflex 600 byl vybaven 1D detektorem D/teX Ultra 250, Ni filtrem a dále Co lampou ($\text{CoK}\alpha$, $\lambda_1 = 0.178892 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 0.179278 \text{ nm}$), která byla žhavana při 40 kV a 15 mA. Měření proběhlo v rozsahu $5\text{--}90^\circ 2\theta$ s krokem 0.02° a rychlostí 3 deg/min .

➤ **Supermini 200 (Rigaku, Japonsko)**

Chemické složení zkoumaných vzorků bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční spektrometre, přístrojem Supermini 200 (Rigaku, Japonsko). Tento vlnově disperzní rentgen-fluorescenční spektrometr byl vybaven 200 W Pd lampou, chlazenou vzduchem. Součástí tohoto přístroje byl scintilační detektor (pro analýzu těžkých kovů) a průtočný proporcionální detektor (pro analýzu lehkých kovů). Práškové vzorky byly před samotným měřením, homogenizovány s voskem a slisovány do tablet.

➤ **Aspex Explorer (ThermoFisher Scientific, USA)**

Morfologie zkoumaných vzorku byla studována skenovacím elektronovým mikroskopem Aspex Explorer (ThermoFisher Scientific, USA) vybaveným termoemisním zdrojem z CeB_6 , detektorem sekundárních a zpětně odražených elektronů a energiově disperzním analyzátozem (EDS). Měření proběhlo v prostředí vakua, pracovní vzdálenost se pohybovala v rozmezí 9 - 11 mm, urychlovací napětí bylo nastaveno na hodnotu 15 keV.

➤ **MiniScanEZ (HunterLab Inc., USA)**

Pro vyhodnocení barevnosti povrchu byl použit ruční spektrometr MiniScanEZ (HunterLab Inc., USA). Měřicí rozsah tohoto přístroje byl 400 - 700 nm. Použitý přístroj MiniScanEZ byl v konfiguraci s geometrií $45^\circ/0^\circ$, kdy světlený paprsek dopadá na povrch vzorku pod úhlem 45° a snímá se světlo, jenž je odraženo pod úhlem 0° . Vyhodnocení naměřených reflektančních spekter bylo provedeno automaticky a barevnost vyjádřena souřadnicemi $L^*a^*b^*$.

➤ **Shimadzu UV-2600**

Difúzně reflektanční spektra v rozsahu 220 - 800 nm byla naměřená UV-VIS spektrometrem Shimadzu UV-2600 vybaveným integrační koulí 2600Plus.

➤ **Sorptomatic1990 (ThermoFinnigan, USA)**

Specifický povrch (SSA) studovaných vzorků byl naměřen zařízením Sorptomatic1990 (ThermoFinnigan, USA). Měření proběhlo v prostředí vakua při teplotě 77 K, s použitím plynného dusíku jakožto adsorbátu. Hodnoty SSA byly vypočteny pomocí BET izotermy v rozmezí relativních tlaků 0,05-0,25.

3.3. Příprava fotokatalyticky aktivního grafitického nitridu uhlíku g-C₃N₄

Grafitický nitrid uhlíku byl syntetizován tepelnou polykondenzací melaminu (komerčně dostupný materiál). Polymerací, jež probíhala v muflové peci LAC VP 10/17, byly vyrobeny následující vzorky: BULK (objemový g-C₃N₄), TEX3 (exfoliovaný g-C₃N₄, doba výdrže na konečné teplotě 3 hodiny) a TEX1 (exfoliovaný g-C₃N₄, doba výdrže na konečné teplotě 1 hodina).

3.3.1. BULK – 10 g melaminu bylo umístěno do keramického žíhacího kelímku (Obrázek 24). Žíhací kelímek byl následně zakryt keramickým víčkem a vložen do muflové pece. Později proběhl přímý ohřev vzorku při teplotě 550 °C po dobu 4 hodin. Rychlost náběhu teploty činila 3 °C/min. Po uplynutí vymezené doby kalcinace byl vzorek neprodleně vytažen z pece a při laboratorních podmínkách ochlazen na pokojovou teplotu (Obrázek 25). Poté byl ochlazený žlutý produkt rozetřen v achátové misce, za vzniku jemného prášku. Touto tepelnou polymerací melaminu, byl získán objemový grafitický nitrid uhlíku (BULK).

3.3.2. TEX3 – 0,5g objemového g-C₃N₄ (BULK) bylo rozprostřeno v tenké vrstvě na dně keramické misky. Takto připravený vzorek byl vložen do laboratorní pece a podroben ohřevu při teplotě 500 °C, po dobu 180 minut. Rychlost náběhu teploty činila 10 °C/min. Po uplynutí 3 hodin byl vzorek okamžitě vytažen z pece a ponechán volnému ochlazení při laboratorních podmínkách (Obrázek 26). Se záměrem zvětšit specifický povrch fotokatalyzátoru byl touto metodou připraven exfoliovaný grafitický nitrid uhlíku, označený jako TEX3.

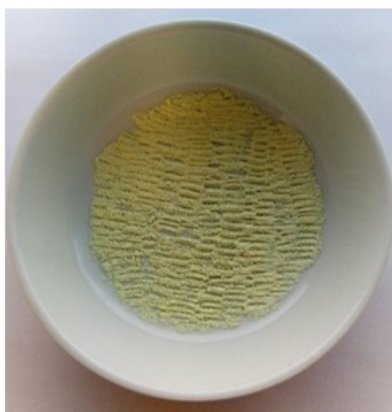
3.3.3. TEX1 – Za účelem optimalizace procesu přípravy exfoliovaného $\text{g-C}_3\text{N}_4$, byla zvýšena teplota přímého ohřevu a snížena doba jeho působení na vzorek. Celkem 0,5g vzorku BULK bylo rozloženo v tenké vrstvě na dno keramické misky. Takto připravený vzorek byl vložen do muflové pece vyhřáté na 600 °C. Následně proběhl ohřev vzorku po dobu 1 hodiny. Po uplynutí definovaného času byl vzorek vytažen z pece a ponechán samovolnému chlazení (Obrázek 27). Takto připravený vzorek byl označen jako TEX1.



Obrázek 24. Melamin [Autor]



Obrázek 25. BULK [Autor]



Obrázek 26. TEX3 [Autor]



Obrázek 27. TEX1 [Autor]

Průběh jednotlivých kalcinací byl sledován i z pohledu ztráty žíháním, která byla vypočtena z navážek vzorků před a po kalcinaci (rovnice 20), Jednotlivé hmotnosti vstupních materiálů a hmotnosti produktů, včetně vypočtené ztráty žíháním jsou uvedeny v Tabulce 3.

Výpočet ztráty žíháním

Pro jednotlivé vzorky BULK, TEX3 a TEX1 byla vypočtena ztráta žíháním podle následující rovnice.

$$Z_z = \frac{m_c - m_A}{m_B - m_A} * 100 \text{ [%]} \quad (20)$$

Kde:

- Z_z – ztráta žíháním [%]
- m_A – hmotnost žíhacího kelímku včetně víčka [g]
- m_B – hmotnost žíhacího kelímku s víčkem a fotokatalyzátorem před procesem ohřevu [g]
- m_C – hmotnost žíhacího kelímku s víčkem a fotokatalyzátorem po tepelné polykondenzaci [g]

Tabulka 3. Ztráta žíháním a výtěžnost připravených fotoaktivních látek daným postupem [Autor]

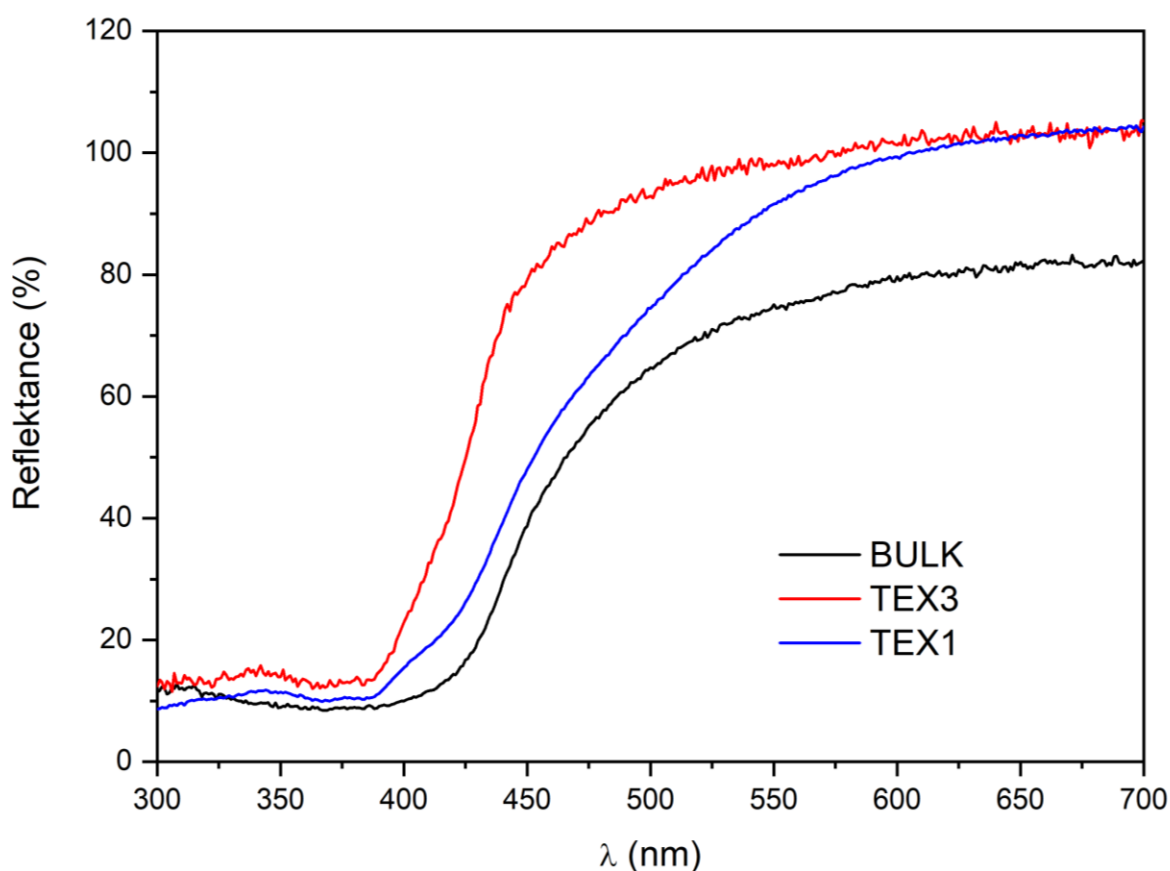
Vzorek	m_A [g]	m_B [g]	m_C [g]	Ztráta žíháním [%]	Výtěžnost [%]
BULK	38,4511	48,4511	43,3511	49	51
TEX3	37,7312	38,2322	38,0919	72	28
TEX1	34,6235	35,1235	34,9685	69	31

Z Tabulky 3 vyplývá, že nejvyšší ztrátu žíháním můžeme pozorovat u vzorku TEX3, kdy teplota ohřevu objemového g- C_3N_4 byla nastavena na hodnotu 500 °C (doba výdrže na konečné teplotě 3 hodiny). Nejnížší ztráta žíháním, a tedy nejvyšší výtěžnost připraveného fotoaktivního materiálu je zaznamenána u vzorku BULK.

3.4. Charakterizace fotokatalyticky aktivních látek pomocí vybraných analytických metod

3.4.1. Stanovení energie zakázaného pásu

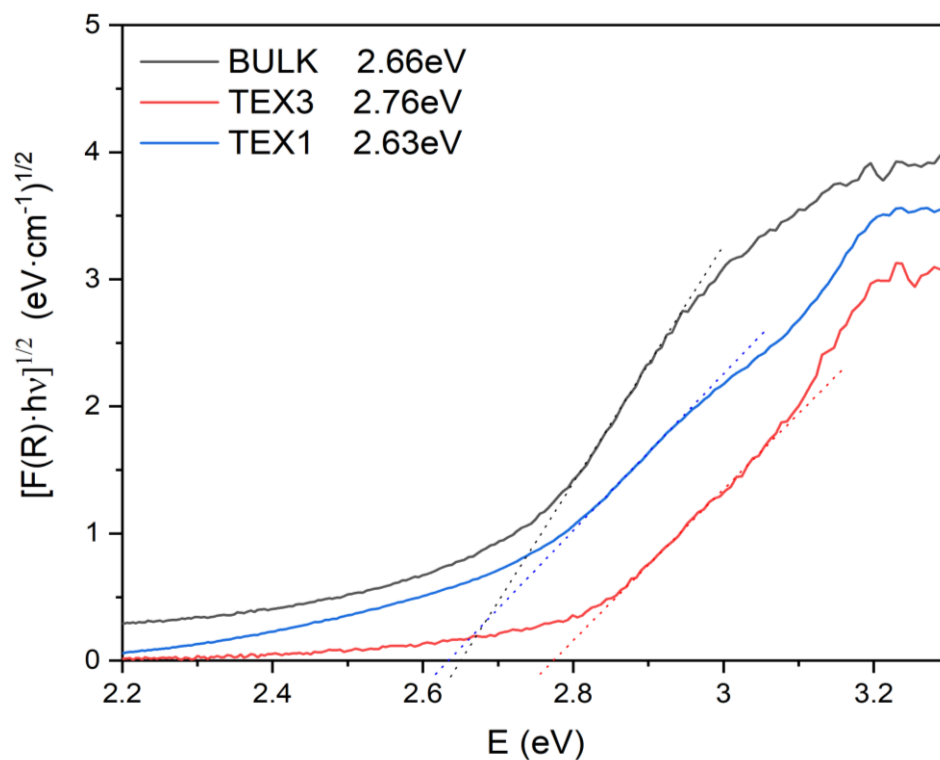
Difúzně reflektanční spektra zkoumaných fotokatalyzátorů (Obrázek 28) byla naměřena pomocí UV-VIS spektrometru Shimadzu UV-2600, vybaveného integrační koulí 2600Plus. Obrázek 28 porovnává difúzně reflektanční spektra vzorků TEX3, TEX1 a BULK. V případě TEX1 a BULK byl zaznamenán červený posun energie zakázaného pásu (tzv. „Red Shift E_g “).



Obrázek 28. Difúzně reflektanční spektra zkoumaných fotokatalyzátorů [Autor]

Pro stanovení energií zakázaného pásu, byla použita funkce Kubelka - Munk a Taucův graf (Obrázek 29). Nejnižší hodnotu energie zakázaného pásu vykazuje vzorek TEX1 a nejvyšší TEX3. Ze získaných hodnot E_g vyplývá, že optické vlastnosti exfoliovaných vzorků jsou ovlivněny teplotou ohřevu, použitou během procesu jejich přípravy. S rostoucí teplotou je

zaregistrováno snížení energie zakázaného pásu, čemuž odpovídá posun absorpčních hran k vyšším vlnovým délkám viditelného záření (viz Tabulka 4).



Obrázek 29. Stanovení E_g použitím funkce Kubelka - Munk a Taucova grafu [Autor]

Tabulka 4. Naměřené hodnoty E_g a k tomu odpovídající vlnové délky VIS [Autor]

Vzorek	Teplota ohřevu [°C]	E_g [eV]	λ [nm]
TEX3 (exfoliovaný g-C ₃ N ₄)	500	2,76	449
BULK (objemový g-C ₃ N ₄)	550	2,66	466
TEX1 (exfoliovaný g-C ₃ N ₄)	600	2,63	472

3.4.2. Stanovení specifického povrchu

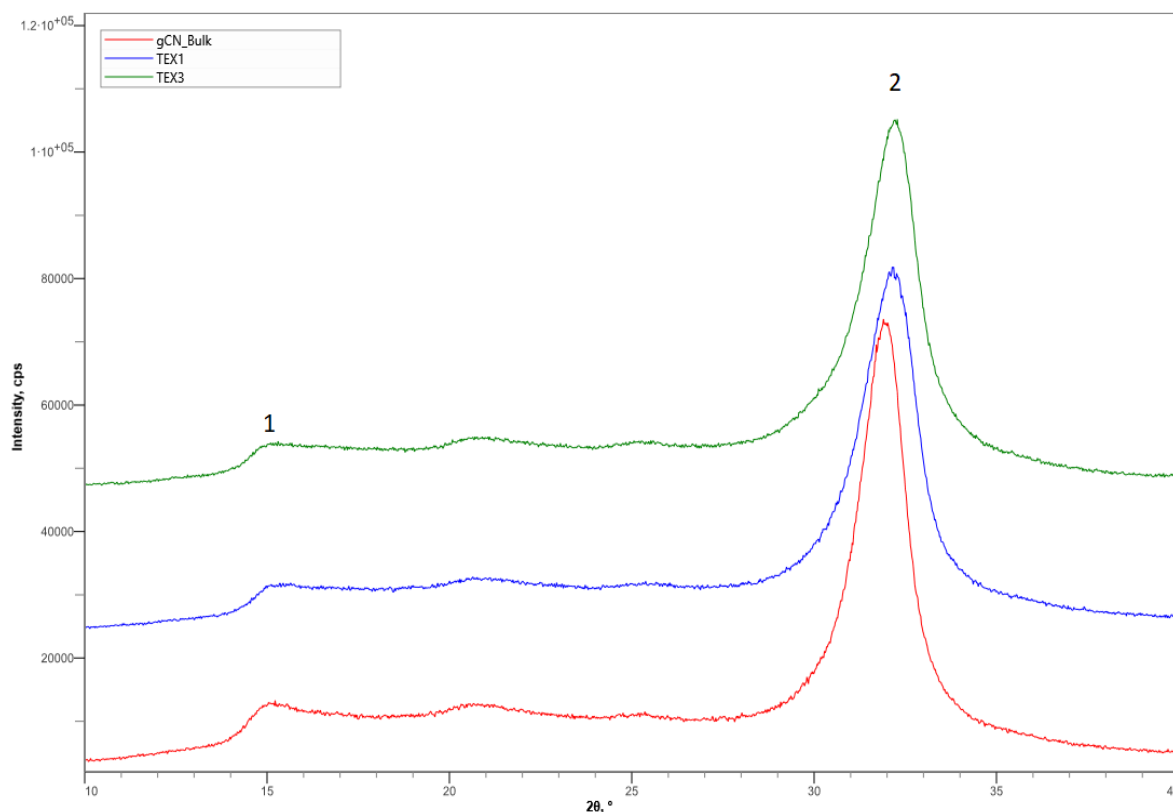
Specifický povrch (SSA) studovaných vzorků g-C₃N₄, byl naměřen BET metodou, fyzikální adsorpcí dusíku. Jak udává Tabulka 5, zvýšení specifického povrchu bylo docíleno exfoliací objemového g-C₃N₄. U vzorků TEX3 a TEX1 lze předpokládat lepší schopnost přenosu elektronů, v důsledku vyššího počtu katalyticky aktivních míst. Nejvyšší hodnota SSA byla zaznamenána u vzorku TEX1.

Tabulka 5. Měrný specifický povrch jednotlivých vzorků [Autor]

Vzorek	Specifikace	SSA [m ² /g]
BULK	objemový g-C ₃ N ₄	14
TEX3	exfoliovaný g-C ₃ N ₄	140
TEX1	exfoliovaný g-C ₃ N ₄	153

3.4.3. Studium RTG difrakčních záznamů vzorků BULK, TEX1, TEX3 a stanovení velikosti jejich krystalitů

RTG difrakční záznamy vzorků BULK, TEX1 a TEX3 v rozmezí 10 - 40 °2Theta CoK α jsou uvedeny na Obrázku 30.



Obrázek 30. RTG difrakční záznamy vzorků BULK, TEX1 a TEX3 [Autor]

Na difrakčních záznamech jsou pozorovatelné dva píky typické pro g-C₃N₄. Pík s maximem okolo úhlu 15 °2Theta, který přísluší rozptylu záření na soustavě rovin (100) a indikuje opakující se přítomnost jednotek heptazinu. Pík s maximem okolo úhlu 32 °2Theta pak přísluší rozptylu RTG záření na systému rovin (002), které odpovídají interplanárnímu vrstvení aromatických jednotek.

Při porovnání nejintenzivnějších píků (002) je patrný posun maxima k vyšším úhlům 2Theta pro exfoliované g-C₃N₄, což souvisí se zúžením mezivrstevné vzdálenosti, zároveň je patrné mírné rozšíření této difrakční linie pro exfoliované vzorky.

Pozice maxim difrakčních linií pro píky (002) a pološířky daného píku získané z vyhodnocovacího softwaru SmartLab Studio II (Rigaku, Japonsko) jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6. Pozice maxima (002) difrakční linie (2Theta), odpovídající mezirovinná vzdálenost (d), pološířka píku (FWHM) a vypočtena hodnota velikosti krystalitů (Lc) [Autor]

Vzorek	Pík 2 (002)			Lc (nm)
	2Theta (°)	d (nm)	FWHM (°)	
BULK	31.967	0.3249	1.508	6
TEX1	32.210	0.3225	1.759	5
TEX3	32.224	0.3223	1.736	6

Hodnoty úhlů 2Theta a hodnoty pološířek píků (002) byly použity pro výpočet velikosti krystalitů (Lc) s použitím Schererova vztahu (rovnice 21), vypočtené velikosti krystalitů jsou uvedeny v Tabulce 6.

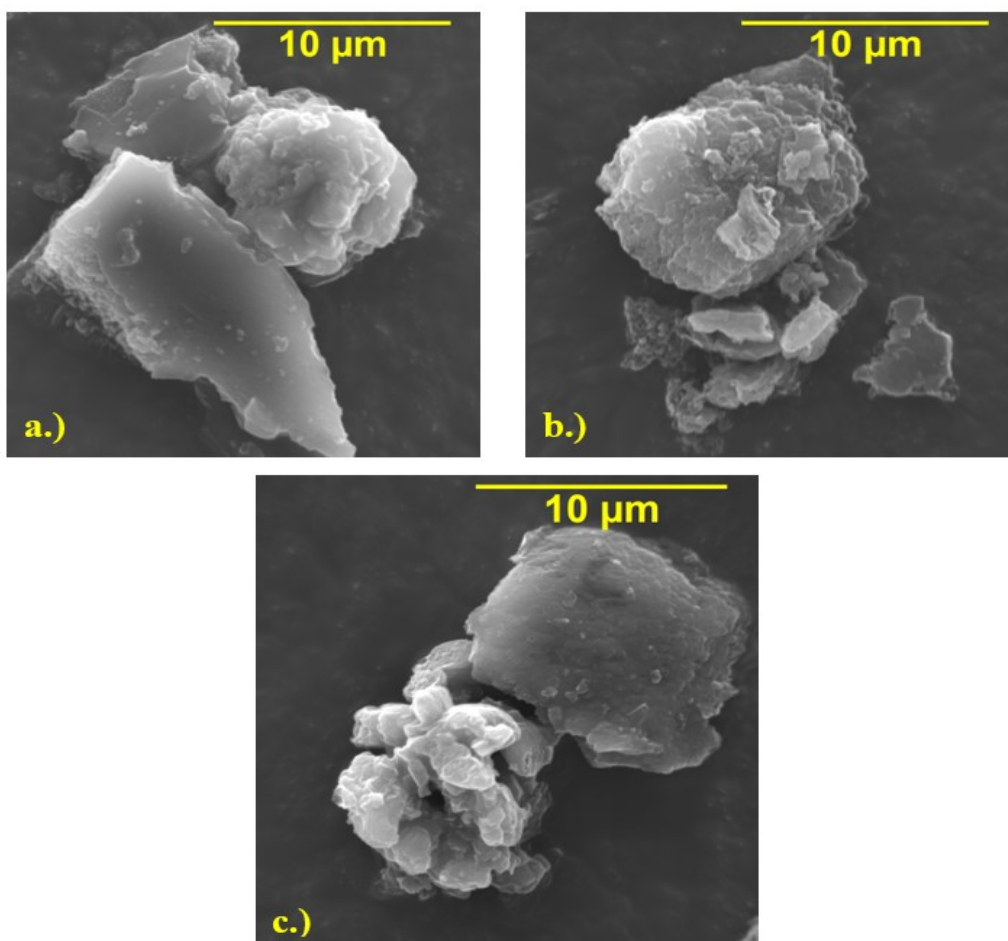
$$Lc = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta} \quad (21)$$

(Kde: Lc – velikost krystalitů [nm], λ – vlnová délka použitého záření [nm], FWHM – šířka píku v polovině po korekci na přístrojové rozšíření [rad], θ – Bragův úhel [rad], K – Schererova konstanta související s tvarem krystalů (0.9) [56]).

Hodnota Lc vypočtená pro vzorek BULK je 6 nm, což je v dobré shodě s výsledky publikované v práci Svobody a kol. [56], kteří připravili vzorek objemového g-C₃N₄ stejným způsobem. Mírně vyšší hodnoty Lc oproti zmiňované práci pak byly zjištěny pro vzorky exfoliovaného g-C₃N₄, nicméně trend závislosti této hodnoty na teplotě je stejný, s rostoucí teplotou exfoliace mírně roste hodnota Lc. Nižší hodnota Lc zjištěná pro vzorek TEX1 je v souladu s hodnotou specifického povrchu, která pro tento vzorek měla nejvyšší hodnotu (viz Tabulka 5).

3.4.4. Studium morfologie částic připravených vzorků

Morfologie částic g-C₃N₄ byla studována pomocí elektronové mikroskopie v režimu sekundárních elektronů. Pro stanovení topografie povrchu TEX3, TEX1 a BULK byl použit skenovací elektronový mikroskop ASPEX PSEM eXplorer laboratoře CPIT VŠB – TU Ostrava. Nedílnou součástí tohoto mikroskopu je energiově disperzní analyzátor (EDS).

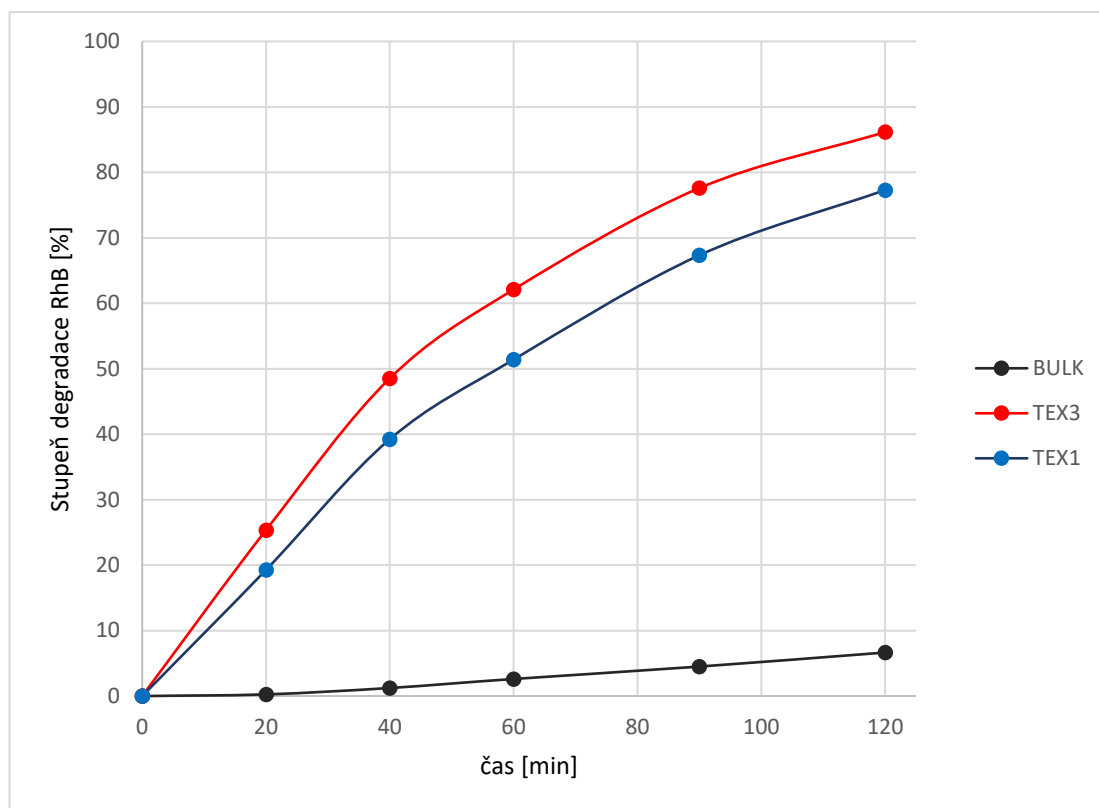


Obrázek 31. Mikroskopický snímek (zvětšeno 5000x) a.) BULK, b.) TEX3, c.) TEX1 [Autor]

S pořízených mikroskopických snímků (Obrázek 31) vyplývá, že vzniklá mikrostruktura je tvořena částicemi nepravidelných tvarů s náhodnou orientací. Ve srovnání s původním objemovým materiálem BULK, exfoliované vzorky obsahují větší počet částic o rozměrech menších než 10 µm a jejich povrch je výrazně zvrásněný, což rovněž odpovídá vyšším hodnotám specifického povrchu získaných pro exfoliované vzorky.

3.4.5. Hodnocení fotokatalytické aktivity

Fotokatalytická aktivita připravených vzorků byla vyhodnocena na základě úbytku přidaného barviva RhB. Typický experiment zahrnuje přípravu vodné suspenze 0,05 g testovaného fotokatalyzátoru dispergovaného ve 165 ml roztoku RhB o koncentraci $2,088 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Takto připravená suspenze je podrobena osvětlení zářením o vlnové délce 420 nm a v určeném časovém intervalu se provádí odběr suspenze. Odebraná suspenze je poté filtrována přes stříkačkový filtr a úbytek barviva je zjištěn jako snížení absorbance, změřenou spektrofotometrem Helios Epsilon (ThermoScientific, USA).

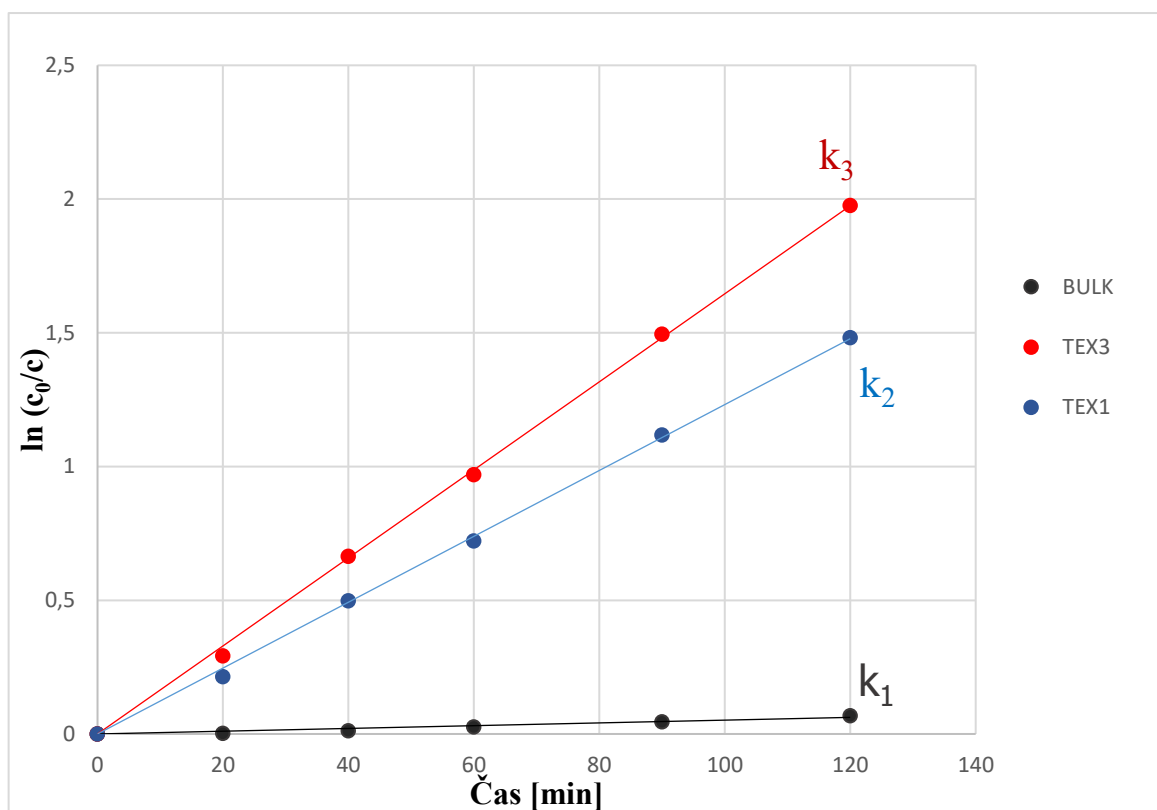


Obrázek 32. Závislost stupně degradace RhB na čase [Autor]

Ze závislosti stupně degradace RhB na čase (Obrázek 32) je zřejmé, že exfoliované vzorky vykazují mnohem vyšší fotokatalytickou aktivitu, nežli původní objemový g-C₃N₄. Nejvyšší fotodegradační účinek byl zaznamenán u vzorku TEX3, s procesem tří hodinové exfoliace při 500 °C. Snížení fotodegradační aktivity u vzorku TEX1 (exfoliace při 600 °C), mohlo být zapříčiněno zvýšeným počtem poruch ve struktuře.

Je známo, že vlivem vysokých teplot vznikají defekty struktury, které mohou působit jako místa vzniku nezářivé rekombinace elektronů a děr, čímž je snížena fotodegradační účinnost použitého materiálu [57].

Pozorované kinetické konstanty (Obrázek 33) byly stanoveny dosazením experimentálně naměřených dat do integrovaného tvaru předpokládané rychlostní rovnice prvního řádu.



Obrázek 33. Kinetika fotodegradace barviva RhB [Autor]

Tabulka 7. Rychlostní konstanty jednotlivých fotokatalyzátorů [Autor]

Vzorek	Rychlostní konstanta [min ⁻¹]
BULK	0,00039 ± 0,000221min ⁻¹
TEX1	0,01199 ± 0,000921min ⁻¹
TEX3	0,016098 ± 0,001049 min⁻¹

Nejvyšší hodnotu kinetické konstanty k vykazoval vzorek TEX3 a naopak nejnižší hodnotu měl objemový BULK (viz Tabulka 7). Na základě těchto výsledků lze vzorek TEX3 označit jako nejlepší z pohledu jeho fotodegradačních schopností, a z tohoto důvodu byl vybrán pro další experimenty zaměřené na přípravu fotoaktivních vrstev deponovaných na površích stavebních materiálů.

3.5. Příprava vzorků stavebních materiálů s obsahem strusky a $g-C_3N_4$

V rámci diplomové práce byly zvoleny dvě metody přípravy dlaždic s obsahem fotokatalyticky aktivního vzorku TEX3.

3.5.1. Metoda 1

Průběh přípravy dlaždic s obsahem $g-C_3N_4$ metodou 1 popisují následující kroky:

1. Důkladné vymazání formy na betonové dlaždici, technickým olejem.
2. Prosévání vysokopecní strusky (pomalu chlazená) přes síto s velikostí ok 1 mm.
3. Navážení Portlandského cementu, bílého cementu, strusky a TEX3 na základě zvolených hmotnostních poměrů (Tabulka 8).
4. Pečlivé smíchání bílého cementu s $g-C_3N_4$.
5. Přidání zvoleného množství vody, na základě požadované konzistence připravované směsi.
6. Rovnoměrné nalití této směsi do formy. Tloušťka vrstvy cca 2 - 3 mm (Obrázek 34).
7. Smíchání strusky s Portlandským cementem v poměru 50:50.
8. Postupné přilévání vody ke směsi struska + Portlandský cement, do momentu získání konzistence záměsi umožňující její snadné rozlití.
9. Opatrné nalití této směsi na vrstvu, pevného ne však vyzrálého bílého cementu s obsahem fotokatalyzátoru (Obrázek 35).
10. Vložení formy do hydratačního boxu na 24 hodin.
11. Po zavadnutí pojivové směsi, opatrné odformování vyrobených dlaždic.
12. Vložení označených stavebních bloků zpět do hydratačního boxu.
13. Důkladné očištění formy a její příprava k dalšímu použití.



Obrázek 34. *Nerezová forma s tenkou vrstvou tuhnoucí směsí bílého cementu s TEX3 [Autor]*



Obrázek 35. *Směs Portlandského cementu a strusky nalitá na vrstvu fotoaktivního materiálu [Autor]*

Tabulka 8. Obsah vstupních surovin pro výrobu zkoumaných stavebních hmot [Autor]

Příprava směsi BC s g-C ₃ N ₄			
Hm. % g-C ₃ N ₄	g-C ₃ N ₄ [g]	BC [g]	H ₂ O [ml]
1	0,25	25	20
10	20	2	23
Příprava referenčního vzorku			
0	0	45	30
Příprava směsi PC bez obsahu strusky			
PC [g]		H ₂ O [ml]	
130		60	
Příprava směsi PC s obsahem strusky, v poměru 50:50			
PC [g]	Struska [g]	H ₂ O [ml]	
65	65	45	

3.5.2. Metoda 2

Druhá metoda se od předchozí liší pouze tím, že nejdříve byla do formy vpravena směs Portlandského cementu a po ztuhnutí této základové vrstvy, na ni byla rovnoměrně nalita tenká vrstva bílého cementu s fotoaktivní látkou (v první metodě je to opačně). Objem záměsové vody a navážky vstupních surovin byly zvoleny stejně jako u metody 1. Průběh přípravy vzorků cementových bločků s obsahem g-C₃N₄ metodou 2 je zaznamenán v následujících bodech:

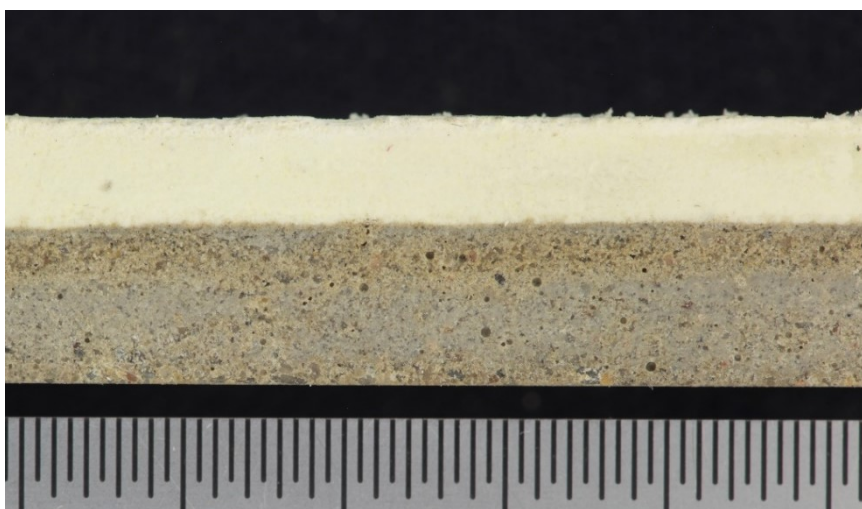
1. Důkladné vymazání nerezové formy technickým olejem.
2. Prosévání strusky přes síto s velikostí ok 1 mm.
3. Navážení Portlandského cementu, bílého cementu, strusky a TEX3 na základě zvolených hmotnostních poměrů.
4. Smíchání strusky s Portlandským cementem v poměru 50:50.
5. Postupné přilévání vody, do momentu získání požadované konzistence směsi.
6. Rovnoměrné nalití této směsi do formy.
7. Smíchání bílého cementu s g-C₃N₄ nejprve bez vody tzv. „nasucho“.
8. Přidání vody, na základě požadované konzistence připravované směsi.
9. Opatrné nalití této směsi na vrstvu, pevného ne však vyztřelého Portlandského cementu.
10. Vložení formy do hydratačního boxu na 24 hodin.

11. Po zavadnutí pojivové směsi, opatrné odformování vyrobených dlaždic.
12. Vložení označených stavebních bloků zpět do hydratačního boxu.
13. Důkladné očištění formy a její příprava k dalšímu použití.

Celkem bylo vyrobeno patnáct vzorků stavebních materiálů. Osm vzorků bylo připraveno metodou 1 a sedm vzorků metodou 2. Z toho šest vzorků stavebního materiálu obsahovalo 1 hmotnostní procento TEX3, dalších šest obsahovalo 10 hmotnostních procent TEX3 a zbylé tři stavební bločky představovaly referenční vzorky bez přítomnosti fotokatalyzátoru.

Sedm dlaždic bylo vyrobeno s přidavkem strusky v základové vrstvě. Byla použita vysokopecní struska (pomalu chlazená), plnicí funkci kameniva. V Tabulce 9 jsou přehledně vypsány jednotlivé druhy vzorků připravených první nebo druhou metodou, včetně jejich použitého značení.

Následující Obrázek 36 představuje snímek vertikálního řezu stavební dlaždice **2B TEX3 10% S**, připravené metodou 2. Na tomto snímku lze vidět zřetelnou hranici mezi bílou a podkladovou vrstvou. Na základě vertikálního řezu, je možno konstatovat, že nedošlo k nežádoucímu proniknutí PC do svrchních vrstev bílého cementu, a že nebyla narušena kompaktnost tohoto stavebního dílce. Ze snímku je patrné, že podkladová vrstva Portlandského cementu (tloušťka cca 5 mm) obsahuje zrna vysokopecní strusky, plnicí funkci plniva. Ve vrstvě bílého cementu jsou pozorovány nažloutlé oblasti, tvořeny částicemi grafitického nitridu uhlíku.



Obrázek 36. Snímek vertikálního řezu stavební dlaždice [Autor]

Tabulka 9. Přehled připravených vzorků [Autor]

Metoda	Vzorek	Specifikace
1	1 REF 0	referenční vzorek dlaždice, bez obsahu TEX3, připraven metodou 1
	1A TEX3 1%	vzorek dlaždice A s obsahem 1 hm. % TEX3, připraven metodou 1
	1B TEX3 1%	vzorek dlaždice B s obsahem 1 hm. % TEX3, připraven metodou 1
	1A TEX3 10%	vzorek dlaždice A s obsahem 10 hm. % TEX3, připraven metodou 1
	1B TEX3 10%	vzorek dlaždice B, s obsahem 10 hm. % TEX3, připraven metodou 1
	1 REF 0 S	referenční vzorek bez obsahu TEX3, s obsahem strusky, připraven metodou 1
	1 TEX 1% S	vzorek dlaždice s obsahem 1 hm. % TEX3, s obsahem strusky, připraven metodou 1
	1 TEX 10% S	vzorek dlaždice s obsahem 10 hm. % TEX3, s obsahem strusky, připraven metodou 1
2	2 REF 0	referenční vzorek dlaždice, bez obsahu TEX3, připraven metodou 2
	2 TEX3 1%	vzorek dlaždice s obsahem 1 hm. % TEX3, připraven metodou 2
	2 TEX3 10%	vzorek dlaždice s obsahem 10 hm. % TEX3, připraven metodou 2
	2A TEX3 1% S	vzorek dlaždice A, s obsahem 1 hm. % TEX3, s obsahem strusky, připraven metodou 2
	2B TEX3 1% S	vzorek dlaždice B, s obsahem 1 hm. % TEX3, s obsahem strusky, připraven metodou 2
	2A TEX3 10% S	vzorek dlaždice A, s obsahem 10 hm. % TEX3, s obsahem strusky, připraven metodou 2
	2B TEX3 10% S	vzorek dlaždice B, s obsahem 10 hm. % TEX3, s obsahem strusky, připraven metodou 2

3.6. Charakterizace stavebních materiálů vybranými analytickými metodami

3.6.1. Chemické složení stavebních hmot

Chemické složení vybraných stavebních pojiv a vysokopecní strusky bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF), přístrojem Rigaku Supermini200.

Pomocí XRF analýzy bylo zjištěno, že použité vzorky cementů jsou tvořeny následujícími hydraulicky aktivními složkami: oxidem vápenatým, křemičitým, hlinitým, hořečnatým, železitým a sírovým.

Z Tabulky 10, jenž udává procentuální zastoupení jednotlivých sloučenin vyplývá, že majoritní složkou v případě bílého cementu je oxid vápenatý. Portlandský cement obsahuje rovněž majoritní složku CaO, avšak na rozdíl od bílého cementu, obsahuje 4,48 hmotnostních procent oxidu železitého, tedy fáze, jejíž přítomnost je u bílého cementu nežádoucí, na druhou stranu je patrný vyšší obsah Al_2O_3 . Majoritní složkou v případě strusky je pak rovněž CaO.

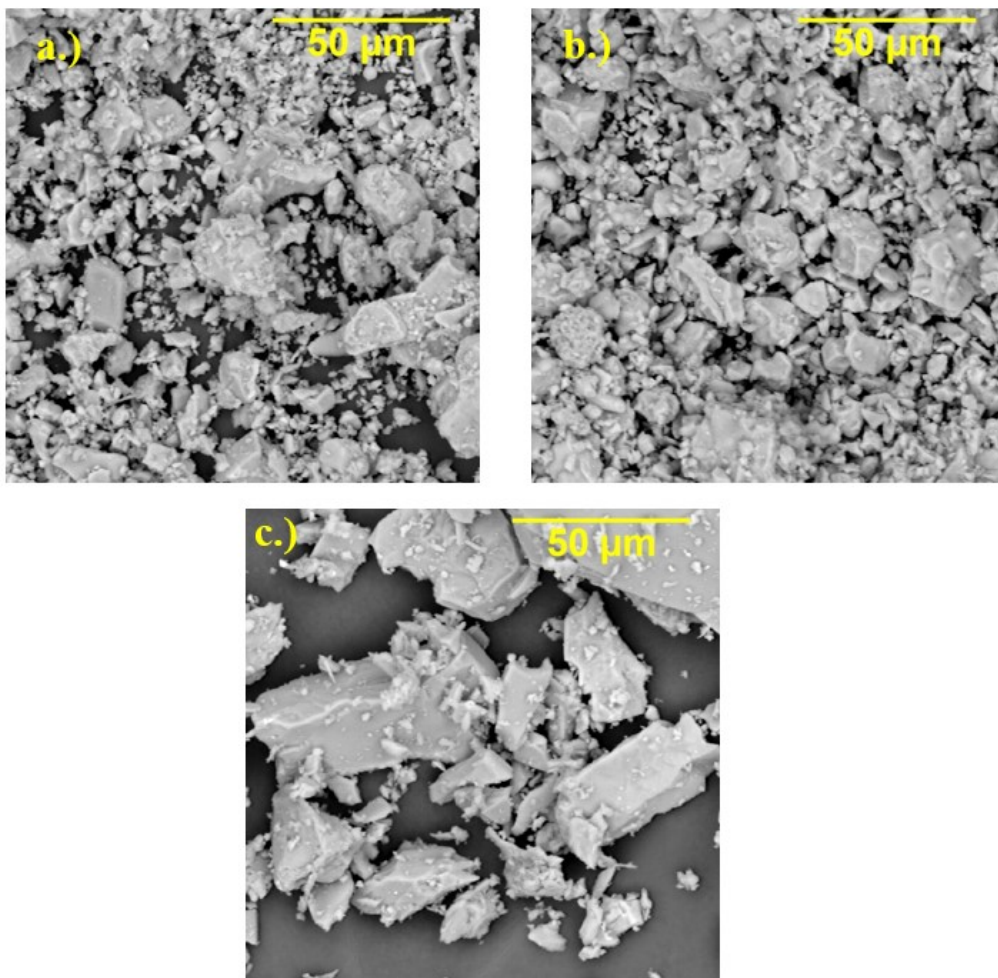
Tabulka 10. Chemické složení vybraných stavebních hmot [Autor]

Stavební materiál	Chemické složení [hm. %]					
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃
BC	73,90	18,84	1,81	0,53	0,41	2,53
PC	43,7	36,0	7,08	0,47	4,48	3,38
STRUSKA	38,9	36,3	7,90	7,82	1,67	2,12

3.6.2. Morfologie částic stavebních materiálů

Pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu ASPEX PSEM eXplorer byla zkoumána mikrostruktura Portlandského cementu (PC), bílého cementu (BC) a vysokopecní strusky (STRUSKA). Morfologie jednotlivých částic byla studována pomocí elektronové mikroskopie v režimu zpětně odražených elektronů.

S pořízených snímků (Obrázek 37) vyplývá, že oba pojivové materiály (PC i BC) jsou tvořeny částicemi rozličných tvarů s poměrně širokou distribucí velikosti částic. Lze říct, že morfologie PC a BC se od sebe nijak výrazně neliší. Z mikroskopického snímku vysokopevní strusky (Obrázek 32 - c) je patrné, že je tvořena převážně ostrohrannými částicemi různé velikosti s převládajícími částicemi o rozměrech větších než 50 μm .



Obrázek 37. Mikroskopický snímek (zvětšeno 750x) a.) PC, b.) BC, c.) STRUSKA [Autor]

3.6.3. Fázové složení stavebních pojiv

Fázové složení Portlandského a bílého cementu bylo studováno rentgenovou difrakční analýzou, za použití přístroje Miniflex600. Ze získaných dat byly zobrazeny difrakční záznamy pro PC (Obrázek 38) a BC (Obrázek 39). Jednotlivé identifikované minerální složky Portlandského cementu jsou vypsány v Tabulce 11. Fázové složení bílého cementu popisuje Tabulka 12.

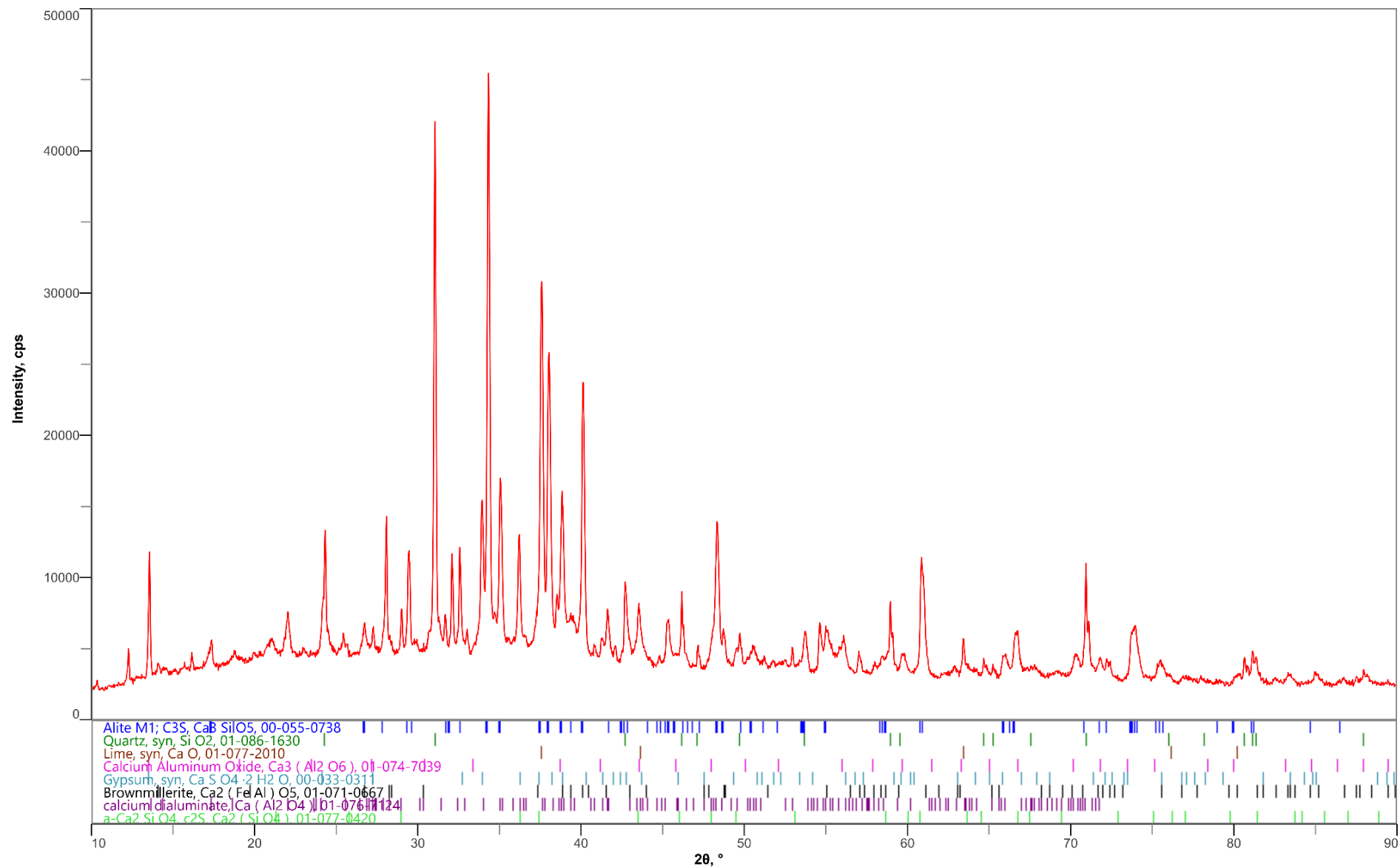
Hlavními slídkovými minerály použitého Portlandského a bílého cementu jsou alit, belit a amorfní fáze CA_2 . U PC je zaznamenána přítomnost celitu (tetrakalciumaluminátferitu), způsobujícího typicky šedou barvu tohoto cementu. BC ve svém složení obsahuje navíc bílý pigment, titanovou bělobu. V obou pojivech je obsažen sádrovec, plnící funkci zpomalovače tuhnutí během procesu hydratace cementu.

Tabulka 11. Fázové složení Portlandského cementu [Autor]

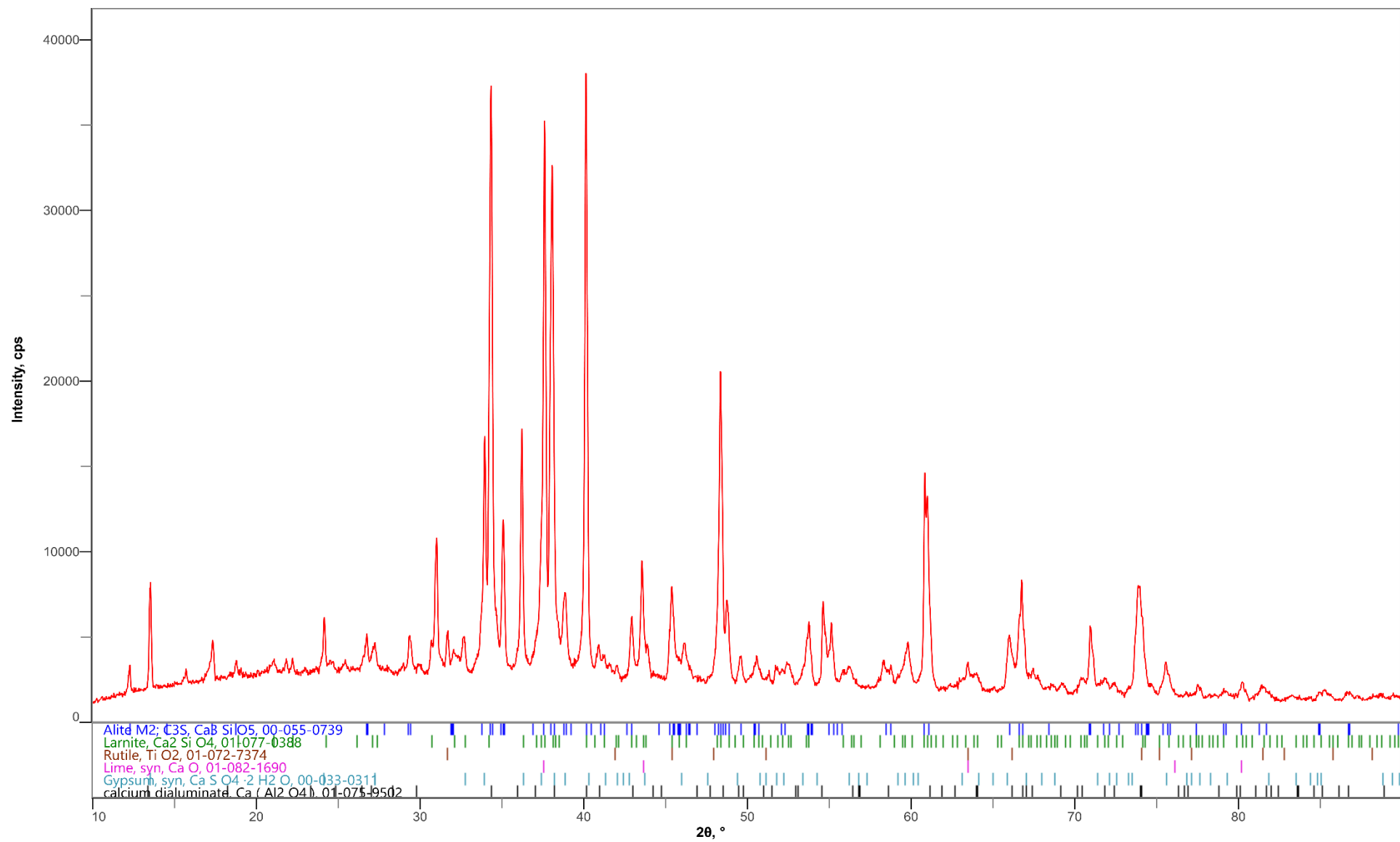
Fázové složení	Chemický vzorec
Alit (zkrácený vzorec – C_3S)	$3CaO.SiO_2$
Belit (C_2S)	$2CaO.SiO_2$
Trikalciumaluminát (C_3A)	$3CaO.Al_2O_3$
Kalciumdialuminát (CA_2)	$CaO.2Al_2O_3$
Celit (C_4AF)	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
Křemen	SiO_2
Vápno	CaO
Sádrovec	$CaSO_4.2H_2O$

Tabulka 12. Fázové složení bílého cementu [Autor]

Fázové složení	Chemický vzorec
Alit (zkrácený vzorec – C_3S)	$3CaO.SiO_2$
Belit (C_2S)	$2CaO.SiO_2$
Kalciumdialuminát (CA_2)	$CaO.2Al_2O_3$
Rutil	TiO_2
Vápno	CaO
Sádrovec	$CaSO_4.2H_2O$



Obrázek 38. Difrakční záznam Portlandského cementu [Autor]



Obrázek 39. Difrakční záznam bílého cementu [Autor]

3.7. Vliv obsahu fotokatalyticky aktivní látky g-C₃N₄ (TEX3) na hydratační proces bílého cementu.

Možný vliv fotokatalyzátoru TEX3 na hydratační pochody bílého cementu, který byl použit jako pojivová fáze pro přípravu fotokatalyticky aktivních vrstev, a do nějž byl vzorek TEX3 přimíchán, byl zkoumán rentgenovou difrakční analýzou.

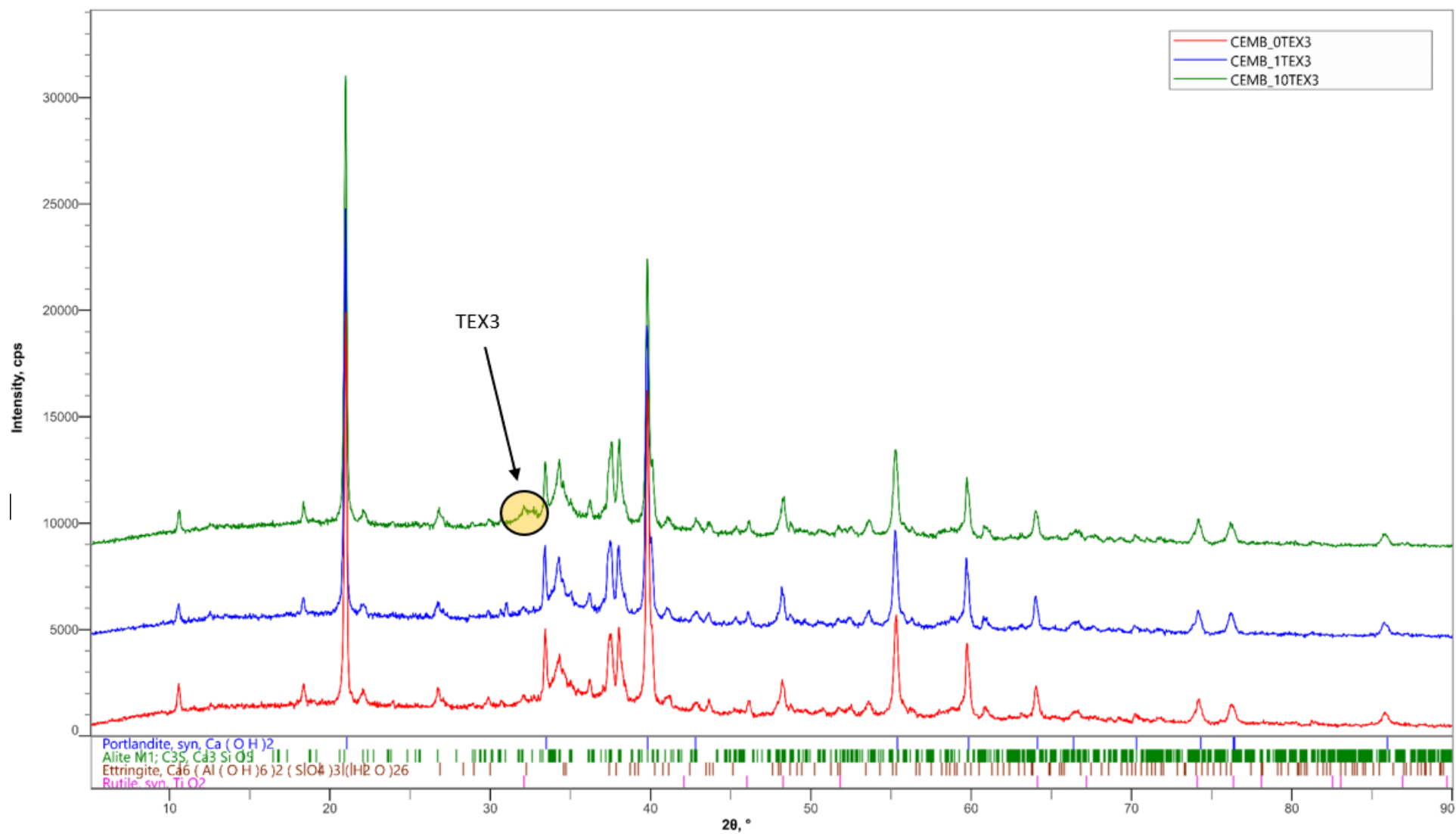
Pomocí XRD analýzy byly registrovány difrakční záznamy (Obrázek 40) pro vzorek s obsahem 1 hmotnostního procenta TEX3 (BC_1TEX3h), dále pro vzorek s obsahem 10 hmotnostních procent TEX3 (BC_10TEX3h) a pro referenční vzorek bez obsahu fotokatalyzátoru (BC_0TEX3h).

Studovaná směs byla tvořena fázemi portlanditu, rutilu, alitu a ettringitu (Tabulka 13). Přítomnost ettringitu je typickým projevem přítomnosti sádrovce v použitém cementu.

Tabulka 13. Fázové složení hydratovaného bílého cementu [Autor]

Fázové složení	Chemický vzorec
Alit	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Ettringit	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$
Rutil	TiO_2

Jak vyplývá z Obrázku 40, difrakční záznamy studovaných vzorků jsou si navzájem velice podobné. Nepatrný rozdíl, jenž je přisuzován přítomnosti fáze TEX3, byl zaznamenán pouze u vzorku BC_10TEX3h. Na základě tohoto faktu, lze konstatovat, že TEX3 neovlivňuje hydratační pochody použitého stavebního pojiva.

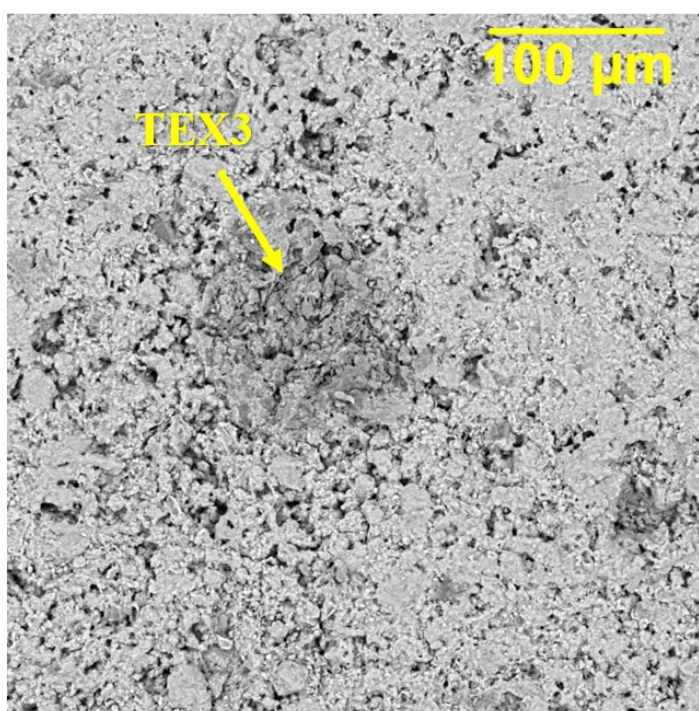


Obrázek 40. Difrakční záznamy jednotlivých vzorků hydratovaného bílého cementu [Autor]

3.8. Analýza povrchu vzorku 2B TEX3 10% S

Pomocí analytického řádkovacího elektronového mikroskopu ASPEX PSEM eXplorer byl zkoumán povrch stavebního dílce **2B TEX3 10% S**, tedy vzorku s nejvyšší hodnotou fotodegradační účinnosti ($R_{26} = 95,65 \%$). Z pořízeného mikroskopického snímku (Obrázek 41) vyplývá, že částice TEX3 se nepodařilo homogenně distribuovat po povrchu dané matrice.

Další experimenty, v rámci řešení navazujících bakalářských a diplomových prací, by měly směřovat k návrhu efektivnější metody dispergace částic g-C₃N₄ v objemu fotoaktivní vrstvy, pro docílení lepších výsledků fotodegradační účinnosti připraveného vzorku.

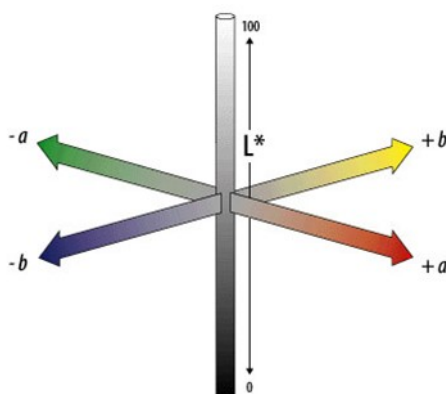


Obrázek 41. Mikroskopický snímek povrchu vzorku 2B TEX3 10% S [Autor]

3.9. Stanovení fotodegradační účinnosti povrchu stavebních materiálů odbouráváním organického barviva rhodaminu B

Fotokatalytická aktivita povrchu stavebních materiálů byla stanovena na základě italské normy UNI11259:2008 – Stanovení fotokatalytické aktivity hydraulických pojiv odbouráváním rhodaminu B (Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici – Metodo della rodamina) [58].

Tato metoda spočívá v aplikaci vybraného organického barviva na povrch stavebního cementu s obsahem fotoaktivní látky. Následně je tento materiál vystaven působení viditelného záření. Před zkouškou, a dále pak v čase 4 a 26 hodin, je provedeno kolorimetrické měření intenzity zbarvení, za použití systému $L^*a^*b^*$. CIELAB představuje barevný prostor vymezen osami L^* , a^* , b^* (Obrázek 42), kde: L^* – světelnost, $+a^*$ – příklon k červené barvě, $-a^*$ – příklon k zelené barvě, $+b^*$ – příklon ke žluté barvě, $-b^*$ – příklon k modré barvě.



Obrázek 42. CIELAB model [59]

Hodnotícím kritériem pro indikaci fotokatalytických účinků povrchu stavebních materiálů s obsahem fotokatalyzátorů je vůči rhodaminu B změna parametru a^* v čase 4 hodin (R_4) a 26 hodin (R_{26}). Stavební materiál lze považovat za fotokatalyticky aktivní, pouze pokud jsou splněny následující požadavky dané normou UNI11259:2008 [58]:

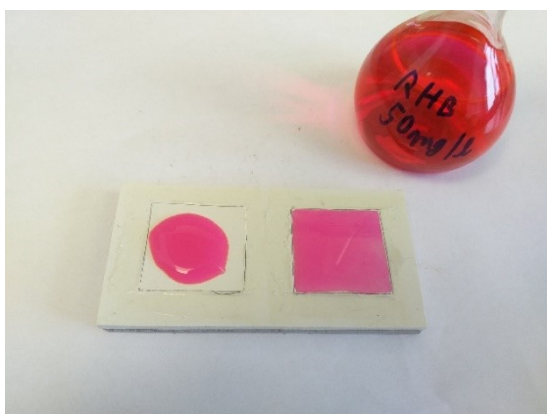
$$R_4 = \frac{a^*(0) - a^*(4)}{a^*(0)} * 100 > 20\% \quad (22) \quad R_{26} = \frac{a^*(0) - a^*(26)}{a^*(0)} * 100 > 50\% \quad (23)$$

(Kde: $a^*(0)$ je souřadnice a^* před osvitom, $a^*(4)$ je souřadnice a^* po osvitu 4h, $a^*(26)$ je souřadnice po osvitu 26h.)

3.8.1. Průběh experimentu

Průběh experimentu s procesem odbourávání organického barviva rhodaminu B, naneseného na povrch připravených cementových dlaždic, je zaznamenán v následujících bodech:

1. Vymezení oblasti silikonem, určené pro nanesení organického barviva.
2. Příprava roztoku RhB o koncentraci 0,05 g/l.
3. Aplikování RhB na povrch zkoumaného vzorku (Obrázek 43).
4. Vložení připravených vzorků na dobu 24 hodin do temného prostředí klimatické komory (vlhkost 80 %, 20 °C).
5. Kolorimetrické měření parametru $a^*(0)$ pomocí spektrofotometru HunterLab MiniScan EZ (Obrázek 44).
6. Pomocí alobalu zakrytí strany, která nebude exponována záření.
7. Působení viditelného záření na povrch (strana osvitů) zkoumaného vzorku s dobou expozice 4 hodiny (klimatická komora – RH 70 %, 20 °C).
8. Změření změny souřadnice $a^*(4)$.
9. Vložení stavebních dlaždic zpět do klimatické komory (RH 70 %, 20 °C).
10. Působení viditelného záření na povrch zkoumaného vzorku s dobou expozice 22 hodin.
11. Stanovení změny souřadnice $a^*(26)$.
12. Vyhodnocení fotodegradační aktivity.



Obrázek 43. Aplikace RhB na povrch zkoumaného materiálu [Autor]



Obrázek 44. HunterLab MiniScan EZ [Autor]

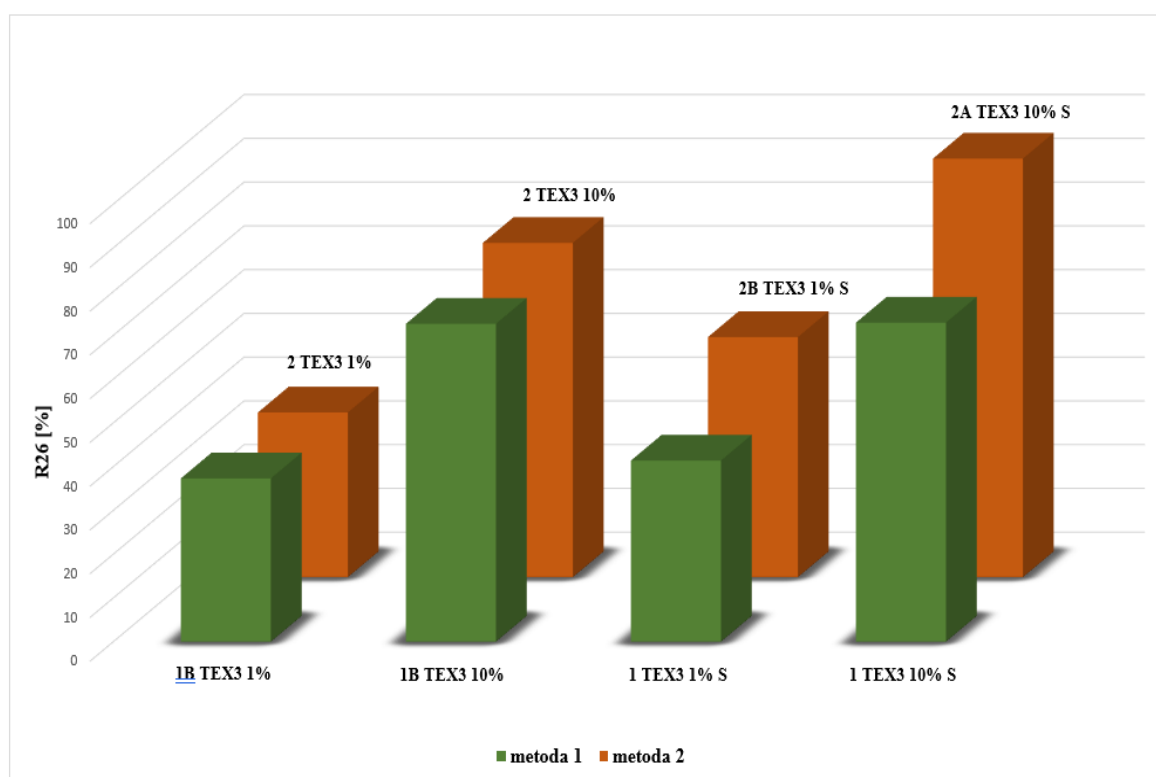
3.8.2. Výsledky měření

Fotodegradační účinnost povrchu stavebních materiálů byla zkoumána u patnácti vzorků cementových dlaždic s i bez obsahu vzorku TEX3. Fotodegradační aktivity jednotlivých stavebních vzorků, vyjádřené parametry R_4 a R_{26} , jsou uvedeny v Tabulce 14. Z této tabulky vyplývá, že celkem sedm připravených vzorků, lze považovat za fotoaktivní, jelikož splňují podmínky dané rovnicemi (22) a (23).

Tabulka 14. Fotodegradační účinnost povrchu stavebních materiálů [Autor]

Metoda přípravy	Vzorek	R_4 [%]	R_{26} [%]
1	1 REF 0	4,11	15,18
	1A TEX3 1%	7,52	33,19
	1B TEX3 1%	6,28	37,31
	1A TEX3 10%	31,45	58,24
	1B TEX3 10%	23,15	72,63
	1 REF 0 S	4,16	23,19
	1 TEX 1% S	6,62	41,38
	1 TEX 10% S	25,31	72,91
2	2 REF 0	3,31	21,18
	2 TEX3 1%	7,38	37,63
	2 TEX3 10%	27,73	76,40
	2A TEX3 1% S	8,31	40,60
	2B TEX3 1% S	4,51	54,87
	2A TEX3 10% S	34,43	82,60
	2B TEX3 10% S	66,05	95,65

U všech stavebních dlaždic s obsahem 10 % TEX3, požadovaná úroveň degradace RhB nastává už během čtyř hodinové expozice viditelného záření. Nejvyšší hodnotu fotodegradační účinnosti vykazoval vzorek **2B TEX3 10% S** ($R_{26} = 95,65 \%$) a **2A TEX3 10% S** ($R_{26} = 82,60 \%$), což jsou vzorky s obsahem 10 hmotnostních procent TEX3 připravené metodou 2, kdy je nejdříve do formy vpravena směs Portlandského cementu s obsahem vysokopepční strusky, a po ztuhnutí této základové vrstvy, je na ni rovnoměrně nalita tenká vrstva bílého cementu s fotoaktivní látkou. Fotoaktivita byla prokázána i u vzorku **2B TEX3 1% S** ($R_{26} = 54,87 \%$) obsahujícího jedno hmotnostní procento TEX3, připraveného stejně jako předchozí dva vzorky metodou 2.

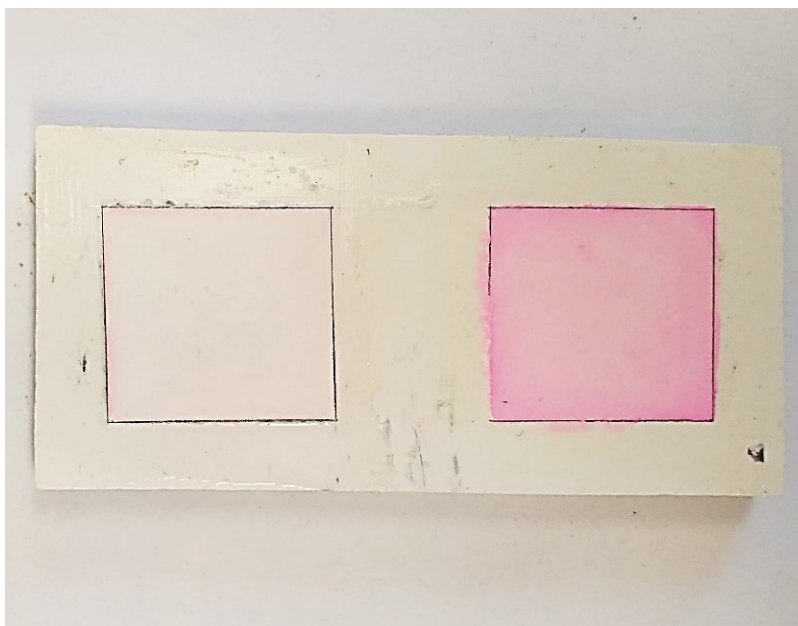


Obrázek 45. Porovnání fotodegradační účinnosti stavebních vzorků připravených metodou 1 a metodou 2 [Autor]

Z výsledků kolorimetrického měření, znázorněných na Obrázku 45 vyplývá, že nejen obsah TEX3 ve stavebních materiálech, ale i metoda přípravy těchto stavebních dílců ovlivňuje fotokatalytickou aktivitu zkoumaného povrchu. Nejvyšší fotodegradační účinky byly zaznamenány u vzorků připravených metodou 2, tedy metodou, při které je nejdříve do formy vpravena směs základové vrstvy tvořené PC (v některých případech s obsahem plniva ve formě strusky), a po ztuhnutí pojiva je na tuto vrstvu opatrně nalita tenká vrstva bílého cementu

s obsahem TEX3 (u metody 1 je to opačně). Lze tedy předpokládat, že tyto vzorky obsahují na svém povrchu větší zastoupení fotoaktivních částic.

Obrázek 46 představuje úbytek barviva v čase 26 hodin od začátku působení viditelného záření na povrch vzorku **2B TEX3 10% S**. Na tomto obrázku vlevo, je možno vidět povrch, který byl vystaven působení viditelného záření, vpravo je poté zobrazen povrch, který tímto zářením exponován nebyl. Snímky úbytku barviva pro všechny vzorky dokládá příloha č.1.



Obrázek 46. Úbytek barviva v čase 26 hodin, povrch vzorku 2B TEX3 10% S [Autor]

4. Závěr

Předložená diplomová práce se zabývala možností využití fotokatalyticky aktivního grafitického nitridu uhlíku g-C₃N₄ jako příměsi do vybraných stavebních hmot, za účelem vytvoření fotoaktivní vrstvy se schopností degradace organických látek.

V rámci této závěrečné práce byly připraveny tři typy fotokatalyzátorů, objemový g-C₃N₄ tzv. BULK a dva exfoliované vzorky grafitického nitridu uhlíku TEX1 a TEX3, lišící se teplotou a dobou ohřevu. Pro přípravu vzorku TEX3 byla zvolena teplota 500 °C a doba ohřevu 3 hodiny. Za účelem optimalizace procesu byla pro přípravu vzorku TEX1 zvolena teplota 600 °C a doba ohřevu 1 hodina. Následně byla provedena charakterizace těchto vzorků pomocí vybraných analytických metod. Byly stanoveny hodnoty energií zakázaných pásů (E_g). Ze získaných hodnot E_g vyplynulo, že optické vlastnosti zkoumaných vzorků byly ovlivněny teplotou ohřevu, použitou během procesu jejich přípravy, kdy s rostoucí teplotou bylo zaregistrováno snížení hodnoty energie zakázaného pásu. Nejužší zakázaný pas byl zaznamenán u vzorku TEX1 ($E_g = 2,63$ eV). BET metodou byly určeny hodnoty specifických povrchů. Zvýšení specifického povrchu bylo docíleno exfoliací původního objemového vzorku BULK, čímž u vzorků TEX3 (SSA=140 m²/g) a TEX1 (SSA = 153 m²/g) byla predikována lepší schopnost přenosu elektronů. Difrakční záznamy vzorků BULK, TEX1 a TEX3 potvrdily přítomnost dvou píků typických pro grafitický nitrid uhlíku, a to pík 1 s maximem okolo úhlu 15 °2Theta (indikace přítomnosti jednotek heptazinu) a pík 2 s maximem okolo úhlu 32 °2Theta (indikace interplanárního vrstvení aromatických jednotek). Výpočtem velikostí krystalitů (L_c) bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou exfoliace hodnota L_c mírně roste. Studium morfologie částic těchto připravených fotokatalyzátorů bylo prokázáno, že ve srovnání s původním objemovým materiálem (BULK), exfoliované vzorky (TEX1 a TEX3) obsahují vyšší počet částic o rozměrech menších než 10 μm a povrch těchto částic vykazuje výrazné zvrásnění. Na základě získaných výsledků z hodnocení fotokatalytické aktivity připravených vzorků, měřením úbytku přidaného barviva rhodaminu B (RhB), byl vzorek TEX3 označen za nejlepší z pohledu jeho fotodegradační schopnosti, a z tohoto důvodu byl vybrán pro další experimenty zaměřené na přípravu fotoaktivních vrstev deponovaných na površích stavebních materiálů.

V další části se tato diplomová práce věnovala přípravě stavebních dílců s obsahem g-C₃N₄, kdy byly zvoleny dvě metody přípravy dlaždic. Metoda 2 se od metody 1 lišila tím, že nejdříve byla do formy vpravena směs Portlandského cementu a po zatuhnutí této základové vrstvy, byla na ni rovnoměrně nalita tenká vrstva bílého cementu s fotoaktivní látkou (v metodě

1 to bylo opačně). Celkem bylo vyrobeno 15 vzorků stavebních materiálů, z toho šest vzorků stavebního materiálu obsahovalo 1 hm. % TEX3, dalších šest obsahovalo 10 hm. % TEX3 a zbylé stavební dílce představovaly referenční vzorky bez obsahu g-C₃N₄. Sedm dlaždic bylo vyrobeno s přídavkem vysokopecní strusky (pomalu chlazená), plnicí funkci plniva. Následně byla provedena charakterizace stavebních materiálů, Portlandského cementu (PC), bílého cementu (BC) a strusky, použitých pro přípravu fotoaktivních stavebních bloků. Rentgenovou fluorescenční analýzou byla zjištěna majoritní složka (oxid vápenatý) a její obsah ve zvolených stavebních materiálech. U Portlandského cementu byla zaznamenána přítomnost oxidu železitého v množství 4,49 hm. %. Analýzou fázového složení stavebních pojiv PC a BC bylo prokázáno, že hlavními minerály jsou alit a belit. V PC byla dále zaznamenána přítomnost celitu a v BC přítomnost rutilu. Obě pojiva obsahovala sádrovec (zpomalovač tuhnutí). Vliv fotokatalyzátoru TEX3 na hydratační pochody bílého cementu, použitého jako pojivová fáze pro přípravu fotokatalyticky aktivních vrstev, byl zkoumán rentgenovou difrakční analýzou. Bylo zjištěno, že TEX3 neovlivňuje hydratační pochody použitého stavebního pojiva, respektive vznikající krystalické hydratační fáze byly pro všechny vzorky stejné.

Fotodegradační účinnost povrchu stavebních materiálů byla stanovena na základě italské normy UNI11259:2008, která je založena na fotodegradaci RhB. Celkem 7 připravených vzorků splnilo podmínky určené touto normou a mohly být označeny za fotoaktivní. Nejvyšší hodnotu fotodegradační účinnosti vykazovaly vzorky **2B TEX3 10% S** ($R_{26} = 95,65 \%$) a **2A TEX3 10% S** ($R_{26} = 82,60 \%$), s obsahem 10 hm. % TEX3, připravené metodou 2. Kolorimetrickým měřením bylo zjištěno, že na fotodegradační účinnost má vliv nejen obsah TEX3, ale i metoda přípravy stavebních dílců. Vzorky připravené metodou 2 vykazovaly vyšší hodnoty fotodegradační aktivity, což je pravděpodobně způsobeno větším zastoupením fotoaktivních částic na povrchu. Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byl studován povrch vzorku **2B TEX3 10% S**, čímž bylo zjištěno, že během přípravy tohoto stavebního dílce, nedošlo k homogenní distribuci částic TEX3 v povrchové, fotokatalyticky aktivní vrstvě.

Výsledky diplomové práce potvrzují potenciál využití g-C₃N₄ jako fotokatalyticky aktivní složky stavebních materiálů. Hledání postupu zajišťujícího optimální dispergaci g-C₃N₄ v cementových záměsích je pak klíčovým faktorem pro zvýšení fotokatalytických schopností připravených vrstev a měly by být řešeny v rámci jiných závěrečných prací.

5. Seznam použité literatury

- [1] Elektrický proud v polovodičích. TARÁBEK, Pavol a Petra ČERVINKOVÁ. *Odmaturuj! z fyziky*. 2. vyd. Brno: DIDAKTIS, 2006, s. 118-119. ISBN 80-7358-058-6.
- [2] Elektrický proud v polovodičích. LEPIL, Oldřich a Přemysl ŠEDIVÝ. *Fyzika pro gymnázia: Elektřina a magnetismus*. 5. vyd. Praha: PROMETHEUS PRAHA, 2007, s. 83-104. ISBN 978-80-7169-202-1.
- [3] PARK, Chan Rok, Seong-Hyeon KANG a Youngjin LEE. Similarity analysis of pixelated CdTe semiconductor gamma camera image using a quadrant bar phantom for nuclear medicine: Monte Carlo simulation study. *Nuclear Engineering and Technology*. 2020. ISSN 1738-5733. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.net.2020.12.010>.
- [4] ZHANG, Fengjiao, Erfan MOHAMMADI, Ge QU, Jianguo MEI a Ying DIAO. Solution-Processed Nanoporous Organic Semiconductor Thin Films: Toward Health and Environmental Monitoring of Volatile Markers. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*. 2017, (23). Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.201701117>
- [5] KEERATIRAWEE, Kanchalar a Peter C. HAUSER. Photoacoustic detection of ozone with a red laser diode. *Talanta*. 2021, (2). ISSN 0039-9140. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121890>.
- [6] LEE, I.Y. a A.O. MACCHIAVELLI. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165017>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2021, **9952**. ISSN 0168-9002. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165017>.
- [7] MA, Zhiling, Wei LIU, Wei YANG, Wenchao LI a Bing HAN. Temperature effects on redox potentials and implications to semiconductor photocatalysis. *Fuel*. 2021, **286**(2). Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119490>
- [8] AKERDI, Abdollah Gholami a S. Hajir BAHRAMI. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019, **7**(5). ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103283>.
- [9] AMBIGADEVI, J., P. Senthil KUMAR, Dai-Viet VO a S. Hari HARAN. Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based

nanostructured catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, **9**(1). ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104881>.

[10] SOUBUSTA, Jan. *Fyzika pevných látek SLO/PL*. Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3095-9.

[11] KITTEL, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8.vyd. New York: John Wiley, 2004. ISBN 9780471415268.

[12] MUDRUŇKOVÁ, Anna. *Elektrotechnické materiály 1: Vlastnosti elektrotechnických materiálů* [online]. VOŠ a SPŠ elektrotechnická Františka Křižíka, 2016 [cit. 2021-03-19]. ISBN 978-80-88058-90-8. Dostupné z: <https://publi.cz/books/353/03.html>

[13] *Kvantová mechanika: Pásová teorie pevných látek* [online]. [cit. 2021-03-19]. Dostupné z: http://imhfyzikafbi.wz.cz/prednaskyIFpdf/45pasova_teorie_pevných_látek.pdf

[14] KOTLÍK, Bohumil a Lenka ŠKRABALOVÁ. Využití fotokatalytického jevu TiO₂. *TZB-info* [online]. 2015, , 1 [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <https://vetrani.tzb-info.cz/vnitni-prostredi/13481-vyuziti-fotokatalytickeho-jevu-tio2>

[15] Titanium Dioxide. *Chemical Safety Facts* [online]. 2021 [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/titanium-dioxide/#content>

[16] HAY, Stephen, Timothy OBEE, Zhu LUO, Ting JIANG, Yongtao MENG, Junkai HE, Steven C. MURPHY a Steven SUIB. The Viability of Photocatalysis for Air Purification. *Molecules*. 2015, **20**(1), 1319-1356. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/molecules20011319>

[17] LI, Yu-Hua, Su-Wen CHENG, Chung-Shin YUAN, Tzu-Fan LAI a Chung-Hsuang HUNG. Removing volatile organic compounds in cooking fume by nano-sized TiO₂ photocatalytic reaction combined with ozone oxidation technique. *Chemosphere*. 2018, **208**, 808-817. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.035

[18] ŠTENGL, Václav. *Kouzelný oxid titaničitý: Jak se zbavit toxických látek* [online]. 2008, **87**(402), 1-2 [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2008/cislo-6/kouzelný-oxid-titanicity.html>

[19] FRONCZAK, Maciej. Adsorption performance of graphitic carbon nitride-based materials: Current state of the art. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020, **8**(5). ISSN 213-3437. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104411>

- [20] ONG, Wee-Jun, Lling-Lling TAN, Yun Hau NG, Siek-Ting YONG a Siang-Piao CHAI. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chemical Reviews*. 2016, **116**(12), 7159–7329. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
- [21] WANG, Jiuhai a Mo YANG. Two-Dimensional Nanomaterials in Cancer Theranostics. *Theranostic Bionanomaterials*. Elsevier, 2019, s. 263-288. ISBN 978-012-8153-41-3.
- [22] Graphene–Carbon Nitride-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules. LAKSHMANAN, Pandian. *Micro and Nano Technologies*. Elsevier, 2019, s. 207-233.
- [23] KOTTAPPARA, Revathi, Shajesh PALANTAVIDA a Baiju Kizhakkekilikoodyil VIJAYAN. Enhancing semiconductor photocatalysis with carbon nanostructures for water/air purification and self-cleaning applications. *Carbon Based Nanomaterials for Advanced Thermal and Electrochemical Energy Storage and Conversion*. Elsevier, 2019, s. 139-172. ISBN 9780128140833.
- [24] WANG, Jiajia, Haopeng FENG, Lin TANG, Guangming ZENG, Hui CHEN, Mingliang YU a Hao ZHANG. Nanohybrid Photocatalysts for Recalcitrant Organic Pollutant Degradation. *Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control*. Elsevier, 2019, s. 155-200. ISBN 9780128141540.
- [25] PRAUS, Petr, Aneta SMÝKALOVÁ, Kryštof FONIOK, Vlastimil MATĚJKA, Martin KORMUNDA, Bedřich SMETANA a Daniel CVEJN. The presence and effect of oxygen in graphitic carbon nitride synthesized in air and nitrogen atmosphere. *Applied Surface Science*. 2020, **529**. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147086>
- [26] PRAUS, Petr, Ladislav SVOBODA, Richard DVORSKÝ, Joaquim L. FARIA, Cláudia G. SILVA a Martin RELI. Corrigendum to “Nanocomposites of SnO₂ and g-C₃N₄: Preparation, characterization and photocatalysis under visible LED irradiation”. *Ceramics International*. 2018, **44**(7). ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.067>
- [27] WANG, X., MAEDA, K., THOMAS, A., TAKANABE, K., XIN, G., CARLSSON, J., DOMEN, K., ANTONIETTI, M. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature materials*, 2008, **8**, 76-80

- [28] LI, Yunfeng, Renxi JIN a Yan XING. Macroscopic Foam-Like Holey Ultrathin g-C₃N₄ Nanosheets for Drastic Improvement of Visible-Light Photocatalytic Activity. *Advanced Energy Materials*. 2016, **6**(24). Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/aenm.201601273>
- [29] GAO, J., WANG, J., QIAN, X., DONG, Y., XU, H., SONG, R., YAO, J. One-pot synthesis of copper-doped graphitic carbon nitride nanosheet by heating Cu– melamine supramolecular network and its enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 228: 60-64
- [30] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Chemická kinetika*. Verze 1.0. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-670-8.
- [31] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WATANABE. *TiO₂ fotokatalýza: základy a aplikace*. Přeložil Zdeněk DOŠKÁŘ, přeložil František PETERKA. [Praha]: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [32] NAVRÁTIL, Vladislav a Lukáš PAWERA. *Fotokatalýza v praxi a ve škole*. Brno: Masarykova univerzita, 2014. ISBN 978-80-210-7157-5
- [33] AHMAD, Rizwan, Zaki AHMAD, Asad KHAN, Naila MASTOIOVÁ, Muhammad ASLAM a Jeonghwan KIM. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016, **4**(2016), 4143-4164. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.009>
- [34] SVOBODA, Ladislav. *Příprava polovodičových nanomateriálů a jejich využití pro fotokatalýzu*. Ostrava, 2017. Disertační práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava.
- [35] TOPÍNKOVÁ, Michaela. *Anorganická pojiva*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2013. ISBN 978-80-248-3366-8.
- [36] ČUČKA, Jiří a Peter MARTIN. *Stavební hmoty 1: Beton*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2013
- [37] SVOBODA, Lukáš. *Stavební hmoty*. 3. vyd. Praha, 2013. ISBN 978-80-260-4972-2.
- [38] ČSN EN 197-1 ed.2. *Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Praha: Český normalizační institut, 2012. 36 s.

- [39] BOHÁČOVÁ, Jana, Stanislav STANĚK a Martin VAVRO. Možnost aplikace alkalicky aktivovaných systémů ve stavebnictví. In: *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava*. 2012, s. 1-10
- [40] DRONGOVÁ, Lucie. *Termická stabilita pojiv na bázi metalurgických strusek*. Ostrava, 2011. Disertační práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava.
- [41] WICHTERLE, Kamil. *Chemické technologie*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2579-3.
- [42] HAMIDI, Fatemeh a Farhad ASLANI. TiO₂-based photocatalytic cementitious composites: Materials, properties, influential parameters, and assessment techniques. *Nanomaterials*. 2019, **9**(10), 33.
- [43] NAZARI, A., RIAHI, S. The effects of TiO₂ nanoparticles in flexural damage of self-compacting concrete. *International Journal of Damage Mechanics*, 2011, vol. 20, no. 7, p. 2049 – 2072. ISSN 1056-7895
- [44] ISO 22197-1:2007. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)-Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide. International Organization for Standardization. 2007
- [45] UNI 11247:2007, Determination of the catalytic degradation of nitrogen oxides in air by photocatalytic inorganic materials. 2007.
- [46] ITALCEMENTI S.P.A. *Coatings based on hydraulic binders with an optimal rheology and a high photocatalytic activity* [online]. Vynálezce: ALFANI, R. 24.07.2008. PCT/EP2008/05971 1. [cit. 2020-08-12]. Dostupné z: <http://patentimages.storage.googleapis.com/59/d3/9e/c22d77b00032db/WO2009013337A2.pdf>.
- [47] KANAKARIS-WIRTL, Inge. Church Dio Padre Misericordioso. In: *Structurae* [online]. [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: <https://structurae.net/en/media/181167-church-dio-padre-misericordioso>
- [48] PENG, Fengping, Yaru NI, Qiang ZHOU, Jiahui KOU, Chunhua LU a Zhongzi XU. New g-C₃N₄ based photocatalytic cement with enhanced visible-light photocatalytic activity by constructing muscovite sheet/SnO₂ structures. *Construction and Building Materials*. 2018, **179**, 315-325. ISSN 0950-0618. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.146](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.146).

- [49] YANG, Yu, Tao JI, Wenyue SU, Bin YANG, Yong ZHANG a Zhengxian YANG. Photocatalytic NO_x abatement and self-cleaning performance of cementitious composites with g-C₃N₄ nanosheets under visible light. *Construction and Building Materials*. 2019, **225**, 120-131. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.189>.
- [50] KOPECKÁ, Jitka a Petra ŠALAMÚNOVÁ. *Elektronová mikroskopie - [EM]* [online]. FCHI - VŠCHT Praha [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0060~~c_WNDwtRSE3JLAEA.pdf?redirected
- [51] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. *Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie* [online]. In: . [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf
- [52] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Encyklopedie fyziky: Interakce elektronů se vzorkem* [online]. In: . [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem>
- [53] PRAUS, Petr a Jiřina VONTOROVÁ. *Analytická chemie II*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2015. ISBN 978-80-248-3734-5
- [54] KLIKA, Zdeněk, Michal RITZ a Soňa ŠTUDENTOVÁ. *Strukturní a texturní analýza*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013.
- [55] DANIELSON, Susan. THIN-FILM IMMUNOASSAYS. *Immunoassay*. New York: Academic Press, 1996, s. 505-535. ISBN 9780122147302.
- [56] SVOBODA, Ladislav, Petr PRAUS, Maria J. LIMA, et al. Graphitic carbon nitride nanosheets as highly efficient photocatalysts for phenol degradation under high-power visible LED irradiation. *Materials Research Bulletin*. 2018, **100**, 322-332. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.049>.
- [57] WANG, J., ZHAO, J., GUO, L., OSTERLOH, F. E. Structure defects in gC₃N₄ limit visible light driven hydrogen evolution and photovoltage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2.47: 20338-20344.
- [58] UNI 11259:2008, Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici – Metodo della rodamina. 2008.
- [59] KVIDERA, Tim. CIELAB Color of Pigeons: Visual depiction of CIELAB color space. In: *Angelfire* [online]. 2014 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://www.angelfire.com/ga/huntleyloft/CIELAB.html>

6. Seznam obrázků

<i>Obrázek 1. Srovnání rezistivit polovodičů, vodičů a izolátorů při pokojové teplotě [10]</i>	8
<i>Obrázek 2. Závislost měrného elektrického odporu polovodiče a kovu na teplotě [Autor]</i>	9
<i>Obrázek 3. Schéma krystalové mřížky vlastního polovodiče [Autor]</i>	10
<i>Obrázek 4. Polovodič typu N [Autor]</i>	11
<i>Obrázek 5. Polovodič typu P [Autor]</i>	11
<i>Obrázek 6. Pásový model pevných látek [Autor]</i>	13
<i>Obrázek 7. Schéma pásového diagramu s přímým a nepřímým zakázaným pásem (Převzato a upraveno z [10])</i>	14
<i>Obrázek 8. Krystalické modifikace oxidu titaničitého: zleva anatas, rutil a brookit [14]</i>	15
<i>Obrázek 9. Titanová běloba [Autor]</i>	16
<i>Obrázek 10. Triazonová (a) a heptazinová (b) struktura g-C₃N₄ [20]</i>	17
<i>Obrázek 11. Schéma syntézy grafitického nitridu uhlíku tepelnou polykondenzací různých druhů prekurzorů [20]</i>	18
<i>Obrázek 12. Struktura (a) melaminu, (b) melamu, (c) dimelemu, a (d) melonu [20]</i>	19
<i>Obrázek 13. Diagram znázorňující šířku zakázaného pásu běžných polovodivých materiálů [20]</i>	21
<i>Obrázek 14. Fotokatalytický proces [33]</i>	22
<i>Obrázek 15. Ilustrace řezu zrna PC [36]</i>	24
<i>Obrázek 16. Dělení pucolánů na základě jejich původu (Převzato a upraveno z [40])</i>	27
<i>Obrázek 17. Kostel „Dio Padre Misericordioso“ v Římě [47]</i>	30
<i>Obrázek 18. Signál generovaný interakcí primárních elektronů se vzorkem [52]</i>	31
<i>Obrázek 19. Schéma transmisního a skenovacího elektronového mikroskopu [51]</i>	32
<i>Obrázek 20. Interakce primárního RTG záření se vzorkem [Autor]</i>	33
<i>Obrázek 21. RTG difrakce [53]</i>	34

<i>Obrázek 22. Grafická metoda pro výpočet n_m a C [54]</i>	35
<i>Obrázek 23. Energetické přechody [53]</i>	36
<i>Obrázek 24. Melamin [Autor]</i>	41
<i>Obrázek 25. BULK [Autor]</i>	41
<i>Obrázek 26. TEX3 [Autor]</i>	41
<i>Obrázek 27. TEX1 [Autor]</i>	41
<i>Obrázek 28. Difúzně reflektanční spektra zkoumaných fotokatalyzátorů [Autor]</i>	43
<i>Obrázek 29. Stanovení E_g použitím funkce Kubelka – Munk a Taucova grafu [Autor]</i>	44
<i>Obrázek 30. RTG difrakční záznamy vzorků BULK, TEX1 a TEX3 [Autor]</i>	46
<i>Obrázek 31. Mikroskopický snímek (zvětšeno 5000x) a.) BULK, b.) TEX3, c.) TEX1 [Autor]</i>	48
<i>Obrázek 32. Závislost stupně degradace RhB na čase [Autor]</i>	49
<i>Obrázek 33. Kinetika fotodegradace barviva RhB [Autor]</i>	50
<i>Obrázek 34. Nerezová forma s tenkou vrstvou tuhnoucí směsi bílého cementu s TEX3 [Autor]</i>	52
<i>Obrázek 35. Směs Portlandského cementu a strusky nalitá na vrstvu fotoaktivního materiálu [Autor]</i>	52
<i>Obrázek 36. Snímek vertikálního řezu stavební dlaždice [Autor]</i>	54
<i>Obrázek 37. Mikroskopický snímek (zvětšeno 750x) a.) PC b.) BC c.) STRUSKA [Autor]</i>	57
<i>Obrázek 38. Difrakční záznam Portlandského cementu [Autor]</i>	59
<i>Obrázek 39. Difrakční záznam bílého cementu [Autor]</i>	60
<i>Obrázek 40. Difrakční záznamy jednotlivých vzorků hydratovaného bílého cementu [Autor]</i>	62

<i>Obrázek 41. Mikroskopický snímek povrchu vzorku 2B TEX3 10% S [Autor]</i>	63
<i>Obrázek 42. CIELAB model [57]</i>	64
<i>Obrázek 43. Aplikace RhB na povrch zkoumaného materiálu [Autor]</i>	65
<i>Obrázek 44. HunterLab MiniScan EZ [Autor]</i>	65
<i>Obrázek 45. Porovnání fotodegradační účinnosti stavebních vzorků připravených metodou 1 a metodou 2 [Autor]</i>	67
<i>Obrázek 46. Úbytek barviva v čase 26 hodin, povrch vzorku 2B TEX3 10% S [Autor]</i>	68

7. Seznam tabulek

<i>Tabulka 1. Dělení polovodičů [Autor]</i>	9
<i>Tabulka 2. Hlavní slínkové minerály portlandského cementu a jejich podíl ve směsi [37]</i>	24
<i>Tabulka 3. Ztráta žíháním a výtěžnost připravených fotoaktivních látek daným postupem [Autor]</i>	42
<i>Tabulka 4. Naměřené hodnoty E_g a k tomu odpovídající vlnové délky VIS [Autor]</i>	44
<i>Tabulka 5. Měrný specifický povrch jednotlivých vzorků [Autor]</i>	45
<i>Tabulka 6. Pozice maxima (002) difrakční linie (2θ), odpovídající mezivrstevná vzdálenost (d), pološířka píku (FWHM) a vypočtená hodnota velikosti krystalitů (L_c) [Autor]</i>	47
<i>Tabulka 7. Rychlostní konstanty jednotlivých fotokatalyzátorů [Autor]</i>	50
<i>Tabulka 8. Obsah vstupních surovin pro výrobu zkoumaných stavebních hmot [Autor]</i>	53
<i>Tabulka 9. Přehled připravených vzorků [Autor]</i>	55
<i>Tabulka 10. Chemické složení vybraných stavebních hmot [Autor]</i>	56
<i>Tabulka 11. Fázové složení Portlandského cementu [Autor]</i>	58
<i>Tabulka 12. Fázové složení bílého cementu [Autor]</i>	58
<i>Tabulka 13. Fázové složení hydratovaného bílého cementu [Autor]</i>	61
<i>Tabulka 14. Fotodegradační účinnost povrchu stavebních materiálů [Autor]</i>	66



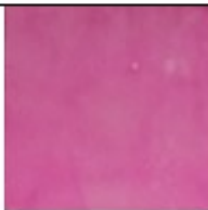













8. Seznam zkratek













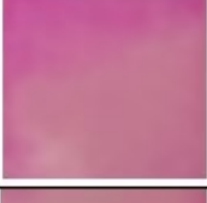








- LED – elektroluminiscenční dioda
- E171 – potravinářské barvivo, oxid titaničitý
- VOC – těkavá organická látka
- PAH – polycyklické aromatické uhlovodíky
- NO_x – oxidy dusíku
- UV – ultrafialové
- VIS – viditelné
- e⁻ – elektron
- h⁺ – díra
- E_g – energie zakázaného pásma
- CB – vodivostní pás
- VB – valenční pás
- OH – hydroxylový radikál
- PC – Portlandský cement
- BC – bílý cement
- S – struska
- C₂S – dikalciumsilikát
- C₃S – trikalciumpsilikát
- C₃A – trikalciumpaluminát
- CA₂ – kalciumdialuminát
- C₄AF – tetrakalciumaluminátferit
- CSH – kalciumsilikáthydrátů
- LHL – latentně hydraulická látka
- TEM – transmisní elektronový mikroskop
- SEM – skenovací elektronový mikroskop
- XRFS – fluorescenční rentgenová spektroskopie
- RTG – rentgenový
- XRD – rentgenová difrakční analýza
- BET – Brunauer, Emmet, Teller
- MO – molekulový orbital
- RhB – rhodamin B

- EDS – energiově disperzní analyzátor
- SSA – specifický povrch
- BULK – objemový g-C₃N₄
- TEX3 – exfoliovaný g-C₃N₄, doba výdrže na konečné teplotě 3 hodiny
- TEX1 – exfoliovaný g-C₃N₄, doba výdrže na konečné teplotě 1 hodina
- REF – referenční vzorek
- CPIT – Centrum pokročilých inovačních technologií
- VŠB-TUO – Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
- CIELAB – barevný prostor
- tj. – to jest
- tzv. – tak zván
- např. – například
- apod. – a podobně
- atd. – a tak dále
- aj. – a jiný
- kol. – kolektiv
- č. – číslo
- hm. % – hmotnostní procento

9. Přílohy

Příloha č. 1 Úbytek barviva – Fotodegradační účinnost

VZOREK	t = 0 h	t = 4 h	t = 26 h
1 REF 0			
<u>1A</u> TEX3 1%			
<u>1B</u> TEX3 1%			
<u>1A</u> TEX3 10%			
<u>1B</u> TEX3 10%			
1 REF 0 S			
1 TEX <u>1%</u> S			

1 TEX <u>10%</u> S			
2 REF 0			
2 TEX3 <u>1%</u>			
2 TEX3 <u>10%</u>			
<u>2A</u> TEX3 1% S			
<u>2B</u> TEX3 1% S			
<u>2A</u> TEX3 10% S			
<u>2B</u> TEX3 10% S	